

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑯ DE 41 33 494 A 1

⑯ Int. Cl. 5:

A 61 K 6/093

DE 41 33 494 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 41 33 494.9
⑯ Anmeldetag: 9. 10. 91
⑯ Offenlegungstag: 15. 4. 93

⑦ Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

⑦ Vertreter:

Pfenning, J., Dipl.-Ing., 1000 Berlin; Meinig, K., Dipl.-Phys.; Butenschön, A., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München; Bergmann, J., Dipl.-Ing., Pat.- u. Rechtsanw., 1000 Berlin; Nöth, H., Dipl.-Phys., 8000 München; Hengelhaupt, J., Dipl.-Ing., O-8027 Dresden; Kraus, H., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 8000 München; Reitzle, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Ass., 8035 Gauting

⑦ Erfinder:

Wolter, Herbert, Dipl.-Chem. Dr., 6975 Gerchsheim, DE; Storch, Werner, Dipl.-Phys., 8700 Würzburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑮ Dentalharzmasse

⑯ Die Erfindung betrifft eine selbsthärtende, photochemisch oder thermisch härbare Dentalharzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von pastösen, selbsthärtenden, photochemisch oder thermisch härbaren Dentalmaterialien. Die erfindungsgemäße Dentalharzmasse ist erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Silicium-Verbindungen, wobei 1 bis 100 Mol-% auf der Basis monomerer Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formel $Y_n Si X_m R_{4-(n+m)}$ und/oder $|X_n R_x Si[R^2(A)]_{4-(n+k)}|_x B$ ausgewählt sind. Die Reste A, X, Y, R², R' und R sind gleich oder verschieden und haben folgende Bedeutung:

A = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)ONR',

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für l = 1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 C-Atomen ableitet,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R' = H, Alkyl oder Aryl,

R² = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

X = H, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR²,

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,

n = 1, 2 oder 3, m = 1, 2 oder 3, mit n+m ≤ 4, k = 0, 1 oder 2, l = 0 oder 1,

x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von

Doppelbindungen in der ...

DE 41 33 494 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine in Gegenwart in Initiatoren selbsthärtende, photochemisch oder thermisch härtbare Dentalmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von pastösen, in Gegenwart von Initiatoren selbsthärtenden, photochemisch oder thermisch härtbaren Dentalmaterialien, welche aus einer oder mehreren Dentalharzmassen und gegebenenfalls aus einem oder mehreren feinteiligen Füllstoffen und/oder üblichen Additiven bestehen. Als Additive kommen z. B. Pigmente, Stabilisatoren, Weichmacher oder Schlagzähigkeitsverbesserer in Frage.

Der Begriff "Dentalmaterial" umfaßt beispielsweise Füllungsmaterialien, um kariöse Defekte oder andere Zahndefekte im Mundraum zu versorgen, Inlays, Kronen- und Brückenmaterialien, Verblendungen, Versiegelungs- und Schutzüberzugsmassen, Kunststoffbefestigungsmaterialien zum Festsetzen von Inlays oder Kronen und Brücken, Stumpfaufbaumaterialien, Prothesenmaterialien, Massen zur Herstellung von künstlichen Zähnen, sowie Haftvermittler für dentale Füllungsmaterialien.

Übliche Dentalmassen fungieren in der Regel als Bindemittel zur Herstellung von Dentalmaterialien und enthalten mindestens einen monomeren Ester der Methacrylsäure, meist aber ein Gemisch aus mehreren solcher Ester. Geeignete monofunktionelle Ester der Methacrylsäure sind beispielsweise Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat.

Neuerdings werden häufig mehrfach funktionelle Ester der Methacrylsäure mit höheren Molekulargewichten eingesetzt, wie beispielsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Butandiol-1,4-dimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Dodecandiol-1,12-dimethacrylat, Dodecandiol-1,10-dimethacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, Trimethylopropantrimethacrylat, 2,2-Bis-[p-(γ -methacryloxy- β -hydroxypropoxy)-phenyl]-propan, 2,2-Bis-[p(β -hydroxyethoxy)-phenyl]-propandimethacrylat (Bis-GMA), das Diadukt aus Hydroxyethylmethacrylat und Trimethylhexamethylendiisocyanat und das Diadukt aus Hydroxyethylmethacrylat und Isophorondiisocyanat.

Materialien auf der Basis von z. B. Methylmethacrylat, die als Prothesengrundlage, Kronen- und Brückenharze oder als Füllharze verwendet werden, bieten zwar ausgezeichnete Vorteile bezüglich ihrer Verarbeitbarkeit, ihres ästhetischen Aussehens, ihrer Stabilität im Mundbereich etc. Da aber diese Materialien schlechte mechanische Festigkeiten besitzen, kann es vorkommen, daß bei der Herstellung einer Prothese nach der Polymerisation in einer Gipsform bei der Entnahme aus dieser Form ein Brechen erfolgt, daß die Prothese im Mund bricht oder wenn sie unbeabsichtigt fallengelassen wird. Im Hinblick auf die Temperatur-, die Geschmacks- und die Fremdfähigkeit im eingesetzten Zustand ist es zweckmäßig, wenn eine Prothese so dünn wie möglich gehalten ist. Es ist jedoch praktisch unmöglich, sie im Hinblick auf ihre Festigkeit dünn auszustalten.

Bei einer Verwendung der oben genannten Materialien als Kronen- und Brückenharz besteht infolge der schlechten Abriebbeständigkeit die Gefahr, daß die empfindliche Oberfläche durch Bürsten etc. abgerieben wird oder die Schneidekante wegbricht. Zur Beseitigung dieser Nachteile wurden Versuche unternommen, die mechanische Festigkeit solcher Dentalmaterialien durch neue Harzformulierungen zu verbessern. So sind aus der DE 36 10 804 A1 Dentalharzmassen auf der Basis von Polysiloxanpolymeren bekannt, die mit weiteren Monomeren copolymerisiert werden, und die nach der Polymerisation von Massen mit verbesserter Druckfestigkeit, Abriebbeständigkeit, Biegefesteitgkeit etc. führen sollen. Nachteil dieser Dentalharzmassen ist jedoch ihr großer Härtungsschrumpf, der ihren Einsatz in vielen Anwendungsbereichen nicht zuläßt.

Materialien für dentale Anwendungen können, je nach Anwendungszweck, auf unterschiedliche Weise ausgehärtet werden. Zahnfüllungsmaterialien gibt es sowohl als photochemisch härtende als auch als selbsthärtende (autopolymerisierende) Massen. Die photochemisch härtenden Massen enthalten Photoinitiatoren wie Benzoinalkylether, Benzilmonoketale, Acylphosphinoxide oder aliphatische und aromatische 1,2-Diketoverbindungen, wie beispielsweise Campherchino, sowie Polymerisationsbeschleuniger wie aliphatische oder aromatische tertiäre Amine, beispielsweise N,N-Dimethyl-p-toluidin oder Triethanolamin, oder organische Phosphite und erhärten bei Bestrahlung mit UV- oder sichtbarem Licht.

Die selbsthärtenden Dentalmaterialien bestehen in der Regel aus einer Katalysator- und einer Basispaste, von denen jede den Bestandteil eines Redoxsystems enthält, und die beim Vermischen beider Komponenten polymerisieren. Der eine Bestandteil des Redoxsystems ist meist ein Peroxid, wie beispielsweise Dibenzoylperoxid, der andere meistens ein tertiäres aromatisches Amin, wie beispielsweise N,N-Dimethyl-p-toluidin.

Andere Dentalmaterialien wie Prothesenkunststoffe oder Kunststoffmassen zur Herstellung künstlicher Zähne können unter Wärmeeinwirkung polymerisiert werden. Als Initiatoren dienen hier in der Regel Peroxide wie Dibenzoylperoxid, Dilaurylperoxid oder Bis(2,4-dichlor-benzoylperoxid).

Dentalmaterialien enthalten weiterhin in der Regel Pigmente, die – in geringer Menge zugesetzt – dazu dienen, die Farbe der Dentalmaterialien mit den verschiedensten Schattierungen natürlicher Zähne in Übereinstimmung zu bringen. Geeignete Pigmente sind beispielsweise Eisenoxidschwarz, Eisenoxidrot, Eisenoxidgelb, Eisenoxidbraun, Zinkoxid und Titanoxid.

Dentalmaterialien enthalten ferner meist organische oder anorganische Füllstoffe. Dies geschieht, um die Volumenschrumpfung der Dentalharzmasse bei der Polymerisation zu verringern. Reines, monomeres Methylmethacrylat schrumpft beispielsweise bei der Polymerisation um ca. 20 Vol.-%. Durch Zusatz von etwa 60 Gew.-% festem Methylmethacrylat-Polymerisat kann die Schrumpfung auf ca. 5 bis 7 Vol.-% reduziert werden (DE-PS 24 03 211).

Andere organische Füllstoffe werden erhalten, indem man ein Polymerisat herstellt, das im wesentlichen aus Methacrylsäureestern besteht und unvernetzt oder vernetzt ist. Gegebenenfalls enthält dieses Polymerisat oberflächenbehandelte Füllstoffe. Ist es als Polymerisat hergestellt, kann es der Dentalharzmasse in dieser Form zugesetzt werden; ist es dagegen durch Substanzpolymerisation in kompakter Form hergestellt, so muß es vor der Einbringung in die Dentalharzmasse erst zu einem sog. Splitterpolymerisat vermahlen werden.

Häufig verwendete vorgebildete Polymerisate sind neben den bereits erwähnten füllstoffhaltigen Perl- und Splitterpolymerisaten Homopolymerisate des Methacrylsäuremethylesters oder, vorzugsweise, unvernetzte, Copolymerisate des Methacrylsäuremethylesters mit einem geringen Anteil an Ester der Methacrylsäure oder der Acrylsäure mit 2 bis 12 C-Atomen in der Alkoholkomponente, zweckmäßigerweise in der Form eines Perlpolymerisates. Andere geeignete Polymerisate sind unvernetzte Produkte auf der Basis von Polyurethanen, Polycarbonaten, Polyester und Polyethern.

So sind beispielsweise aus der DE 39 03 407 C2 dentale Füllungsmaterialien auf der Basis der polymerisierbaren (Meth)Acrylsäureestern als Dentalharzmasse, d. h. als Bindemittel bekannt, die als Füllstoffe fein vermahlene anorganisch-organische Polymere auf der Basis von Polysiloxanen enthalten. Diese anorganisch-organischen Polymere werden zur Herstellung von dentalen Füllungsmaterialien der Dentalharzmasse, zusammen mit weiteren Komponenten, als Füllstoff in fein vermahler Form zugegeben.

Anorganische Füllstoffe sind beispielsweise fein gemahlene Gläser oder Quarz mit mittleren Teilchengrößen zwischen etwa 1 und 10 µm sowie hochdisperses SiO₂ mit mittleren Teilchengrößen zwischen etwa 10 und 400 nm. Bei den Gläsern handelt es sich vorzugsweise um Aluminiumsilicatgläser, die mit Barium, Strontium oder seltenen Erden dotiert sein können (DE-PS 24 58 380).

Hinsichtlich des fein gemahlenen Quarzes sowie des hochdispersen SiO₂ bleibt anzumerken, daß der anorganische Füllstoff in der Regel vor dem Vermischen mit den Monomeren zwecks besserer Bindung an die organische Matrix silanisiert wird. Hierfür werden die anorganischen Füllstoffe mit Silankupplungsmitteln (als Haftvermittler) überzogen, die meistens eine polymerisierbare Doppelbindung zur Reaktion mit den monomeren Estern der Methacrylsäure aufweisen. Geeignete Silankupplungsmittel sind beispielsweise Vinyltrichlorsilan, Tris-(2-methoxyethoxy)-vinylsilan, Tris-(acetoxy)-vinylsilan und 3-Methacryloyloxy-propyltrimethoxysilan.

In der Dentalmedizin haben besonders die aus Füllstoffen und polymerisierbaren Verbindungen bestehenden Füllungsmaterialien, die sogenannten "Composites", in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Diese bestehen aus einem anorganischen oder organischen Füllstoff und aus einer härtbaren organischen Matrix. Dabei bewirken die Füllstoffe eine Verminderung der Polymerisationsschrumpfung des resultierenden Dentalmaterials und eine Verstärkung des organischen Polymergefüges. Ganz allgemein kann gesagt werden, daß verbesserte mechanische Eigenschaften und eine verringerte Härtungsschrumpf durch einen möglichst hohen Anteil an Füllstoffen in den Dentalmaterialien erreicht werden kann. Die Höchstmenge der einzusetzenden Füllstoffe ist jedoch abhängig von den Eigenschaften der in der Dentalharzmasse eingesetzten Monomeren.

Gute mechanische Eigenschaften und hohe Abriebfestigkeiten sind wichtige Forderungen, denen ein Dentalmaterial, das verlorene Zahnhartsubstanz dauerhaft ersetzen soll, gerecht werden muß. Neben diesen verstärkenden Eigenschaften müssen Dentalmaterialien ebenfalls auch anderen Materialparametern gerecht werden. Ein wesentlicher Parameter ist in diesem Zusammenhang die Polierbarkeit. Hochganzpolierbarkeit ist für dentale Füllungsmaterialien sowie für Brücken- und Kronenmaterialien aus mindestens zwei Gründen von erheblicher Bedeutung:

Aus ästhetischen Gründen ist vom Füllungsmaterial eine hochglänzende und völlig homogene Oberfläche zu fordern, damit die Füllung von umgebenden, absolut glatten, natürlichen Zahnschmelz nicht mehr zu unterscheiden ist. Weiterhin muß diese hochglänzende Füllungsoberfläche ihren Charakter auch langfristig beibehalten. Eine hochglatte Füllungsoberfläche ist auch deshalb wichtig, damit Plaque oder verfärbende Medien keine mechanischen Verankerungsstellen vorfinden.

Bei den üblichen Dentalmaterialien wird die Eigenschaft der Hochganzpolierbarkeit durch den Zusatz von Füllstoffen bewerkstellig, da die üblichen als Bindemittel eingesetzten Dentalharzmassen nach ihrer Härtung nicht polierbar sind. So sind aus der DE 39 13 250 A1 und aus der DE 39 13 252 A1 Dentalmaterialien bekannt, die zu einer auf Hochglanz polierbaren Masse aushärtbar sind. Diese Hochganzpolierbarkeit wird durch den Zusatz von feinteiligen Organopolysiloxanen als Füllstoff erreicht.

Polymer-Composite und Amalgame stellen zwei wichtige Werkstoffklassen im restaurativen Dentalbereichen dar. Aufgrund toxikologischer Bedenken ist es das Bestreben, Amalgamfüllungen durch Composite-Materialien zu ersetzen. Kommerziell erhältliche Dental-Composite zeigen in der Regel noch folgende Schwachpunkte:

- zu großer Härtungsschrumpf,
- zu hoher thermische Ausdehnungskoeffizient im Vergleich zum Zahngewebe,
- ungenügende Haftung zum Zahngewebe.

Diese Mängel können zur Randspaltbildung und zu Sekundärkaries führen und damit die zeitliche Haltbarkeit der Füllung weiter reduzieren.

Ein weiterer Schwachpunkt der herkömmlichen Kompositmaterialien ist deren schlechtes Abriebverhalten.

Zwar bewirken die eingangs erwähnten, neuerdings verwendeten mehrfach funktionellen monomeren Ester der Methacrylsäure eine Verringerung der Polymerisationsschrumpfung und durch Zusatz von bis zu etwa 85 Gew.-% der beschriebenen Füllstoffe kann die Polymerisationsschrumpfung noch weiter reduziert werden, aber die somit erzielbaren Reduzierung des Härtungsschrumpfes ist nicht ausreichend, um allen Anforderungen an ein optimales dentales Füllungsmaterial gerecht zu werden. Analoges gilt für die eingangs erwähnten Dentalharzmassen auf der Basis von Polysiloxanpolymeren. Mit herkömmlichen Kunststoffsystemen mit anorganischen Füllstoffen ist eine Reduktion der Schrumpfung unter 2% kaum möglich. Deshalb ist ein optimaler Randschluß bei Zahnfüllungen nur durch arbeitsaufwendige Inlay-Technik erzielbar.

Ferner ist bei den herkömmlichen Composite-Materialien eine Reduktion des thermischen Ausdehnungskoeffizienten unter ca. $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nicht möglich. Dieser Wert ist viel zu hoch, um ein ausreichend gutes Temperaturwechselverhalten des resultierenden Dentalmaterials, insbesondere von Zahnfüllungen, zu gewährleisten, da der thermische Ausdehnungskoeffizient des Zahnschmelzes bzw. des Dentins bei ca. $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

liegt. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der resultierenden Zahnfüllung ist vom Füllstoffgehalt abhängig, da Füllstoffe in der Regel einen niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten aufweisen als die organische Matrix.

Weitere Anforderungen, die an ein dentales Material und insbesondere an ein dentales Füllungsmaterial gestellt werden, ist dessen Röntgenopazität und dessen Haftung an Schmelz und an Dentin, wobei die Haftkraft an Schmelz und an Dentin größer als die Schrumpfungskräfte sein sollten. Bei den herkömmlichen Dentalmaterialien wird die Röntgenopazität durch Art und Menge der Füllstoffe eingestellt und sie wird meist durch Zugabe von Ba-, Sr-, Ti- oder Zr-Komponenten erreicht. Bei den herkömmlichen Dentalmaterialien ist die Haftkraft an Dentin auch bei Einsatz von Dentinhaftrmitteln nicht ausreichend.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, eine Dentalharzmasse zur Verfügung zu stellen, die selbsthärtend, thermisch oder photochemisch härtbar ist, die einfach zu verarbeiten ist, die bei der Härtung keine oder nur eine geringe Volumenschrumpfung erfährt und die nach der Härtung auch ohne Zusatz von Füllstoffen folgende Eigenschaften aufweisen soll:

- eine hohe Abrasionsfestigkeit,
- eine hohe Formstabilität,
- einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten,
- eine hohe Radioopazität,
- eine große Haftkraft an Schmelz und Dentin und
- eine gute Polierbarkeit.

Diese Dentalharzmassen sollen entweder als solche als Dentalmaterialien einsetzbar sein, oder sie sollen unter Zusatz von weiteren Komponenten, wie z. B. von weiteren Harzmassen, von Füllstoffen, Pigmenten, Initiatoren, Stabilisatoren, Weichmachern oder Schlagzähigkeitsverbesserern zu den eingangs erwähnten Dentalmaterialien verarbeitet werden können. Ferner sollen die Dentalharzmassen als bzw. in Ein- oder Mehrkomponentensystemen einsetzbar sein.

Gelöst wird diese Aufgabe durch Dentalharzmassen auf der Basis von polymerisierbaren Polysiloxanen, die in Gegenwart von einem oder mehreren Initiatoren selbsthärtend, photochemisch oder thermisch härtbar sind, und die erhältlich sind durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Ba, Ti, Zr, Al, Sn, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben gegebenen Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei 1 bis 100 Mol-%, bevorzugt 5 bis 100 Mol-% auf der Basis monomerer Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formel (I) ausgewählt sind,



in der die Reste X, Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

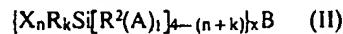
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR', mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,

n = 1, 2 oder 3,

m = 1, 2 oder 3, mit n + m ≤ 4,

und/oder aus Silanen der allgemeinen Formel (II),



in der Reste A, R, R² und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutungen haben:

A = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR', mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für l = 1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoffatomen ableitet, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R² = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR', mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

n = 1, 2 oder 3,

k = 0, 1 oder 2,

l = 0 oder 1,

x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn l = 1 und A für NHC(O)O oder NHC(O)NR' steht.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Dentalharzmassen nach ihrer Härtung und bereits ohne Zusatz von Füllstoffen Polymerisate bilden, die über ausgezeichnete Abrasionsfestigkeiten und

Formstabilitäten verfügen, die geringe thermische Ausdehnungskoeffizienten und hohe Radioopazitäten aufweisen, und die eine sehr große Haftkraft an Schmelz und Dentin und sehr gute Polierbarkeiten zeigen. Ferner wurde überraschenderweise festgestellt, daß die erfundungsgemäßen Dentalharzmassen in Abhängigkeit der eingesetzten Silane bei der Härtung nur eine sehr geringe, keine oder sogar eine negative Volumenschrumpfung erfahren.

Diese für Dentalmaterialien so wichtigen Eigenschaften können durch Zusatz von üblichen Füllstoffen noch weiter verbessert werden, so daß mit Hilfe der erfundungsgemäßen Dentalharzmassen Dentalmaterialien gefertigt werden können, die bezüglich der oben genannten Eigenschaften eine ganz erhebliche Verbesserung des Standes der Technik darstellen.

Die Silane der allgemeinen Formeln (I) und (II) sind hydrolyisierbar und polymerisierbar, wobei die Reste X hydrolysisierbar und die Reste B und Y polymerisierbar sind und jeweils mindestens ein Rest B, X und Y mit der oben genannten Bedeutung in den Silanen der allgemeinen Formeln (I) und (II) vorhanden ist.

Die Alkyl-Reste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, und besonders bevorzugt sind niedere Alkyl-Reste mit 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, N-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

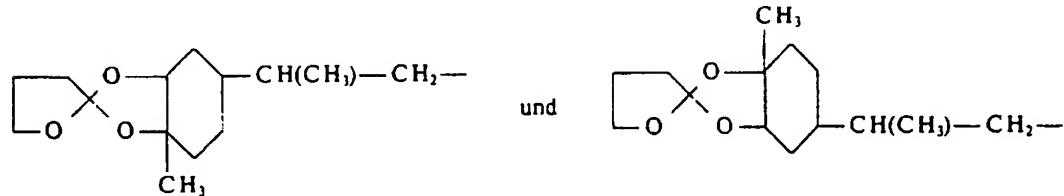
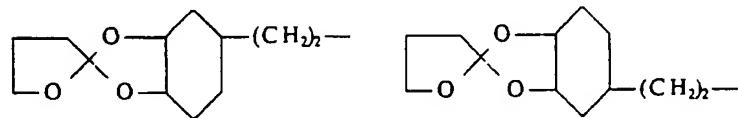
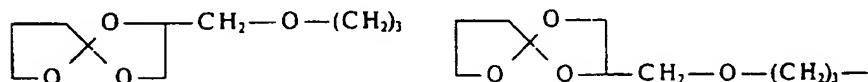
Die Alkenyl-Reste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise mit 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, und besonders bevorzugt sind niedere Alkenyl-Reste mit 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, wie z. B. Vinyl, Allyl oder 2-Butenyl.

Bevorzugte Aryl-Reste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy-carbonyl- und Amino-Reste leiten sich bevorzugt von den oben genannten Alkyl- und Aryl-Resten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Toly.

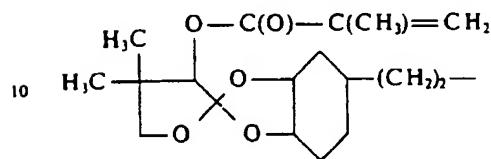
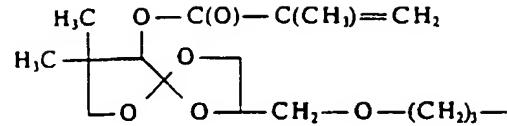
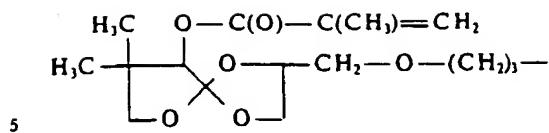
Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z. B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxykarbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Isocyanato, Nitro, Epoxy, SO_3H und PO_4H_2 .

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt.

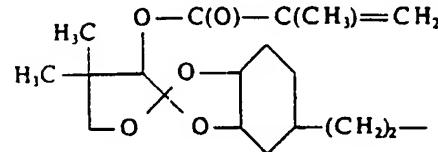
Die substituierten bzw. unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Gruppen sind über Alkylen- oder über Alkenylen-Reste, die durch Ether- oder Ester-Gruppen unterbrochen sein können, an das Si-Atom gebunden. Spezielle Beispiele und bevorzugte Ausführungsformen der Reste Y sind



wobei das Ringsystem, das sich vom γ -Butyrolacton ableitet, auch wie in Anspruch 2 dargestellt, substituiert sein kann. Die Substituenten können Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Alkylcarbonyl oder Alkoxykarbonyl-Gruppen sein. Konkrete Beispiele hierfür sind



oder



15 Konkrete Beispiele für Silane der (I) sind:

20

25

30

35

40

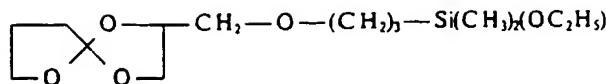
45

50

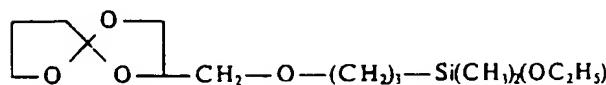
55

60

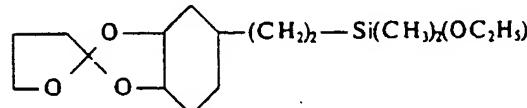
65



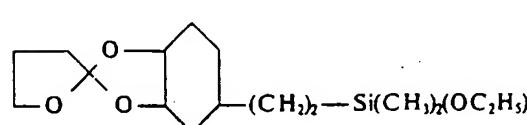
5



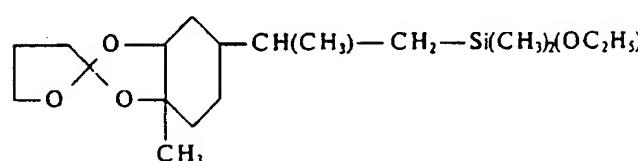
10



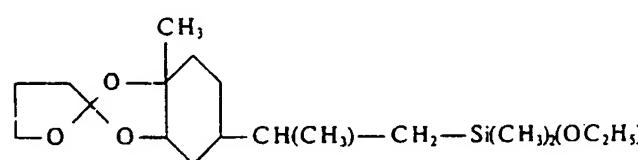
15



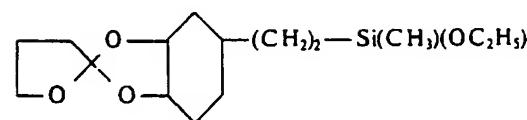
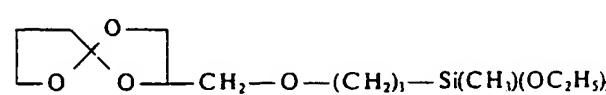
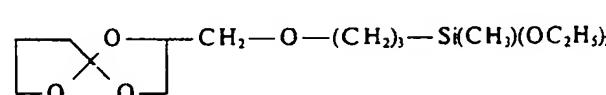
20



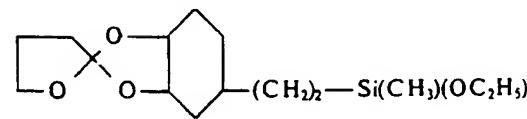
25



30



45

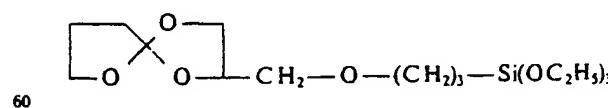
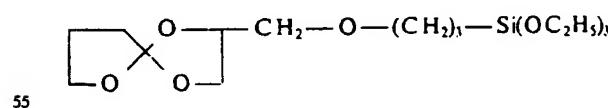
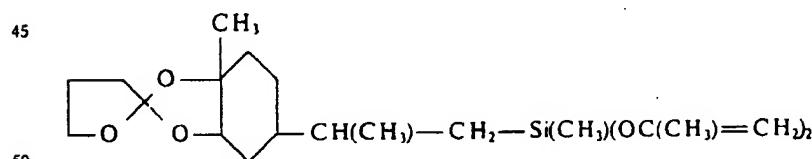
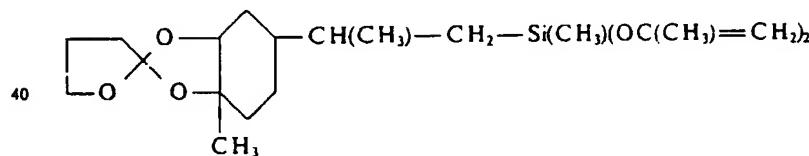
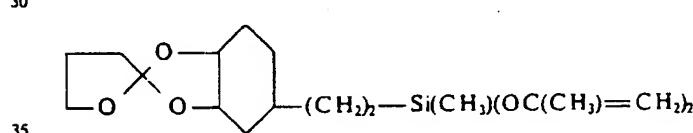
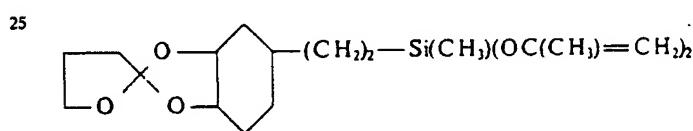
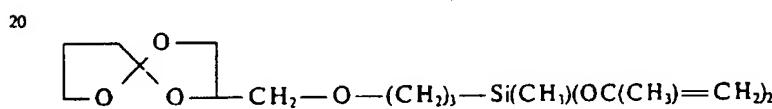
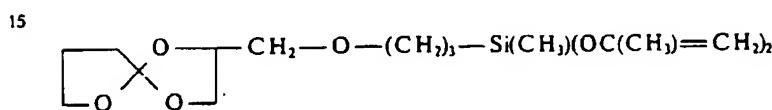
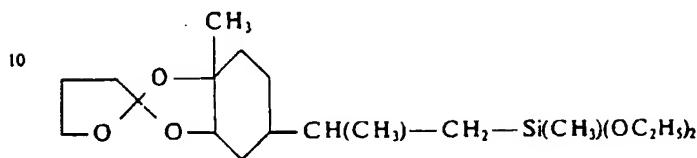
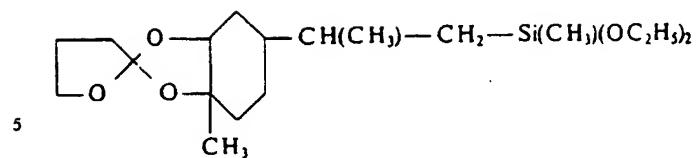


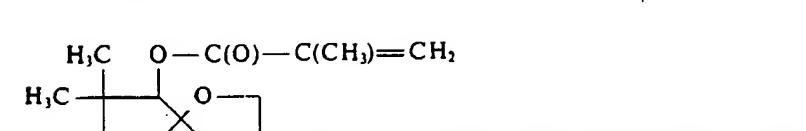
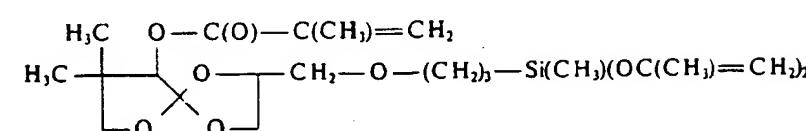
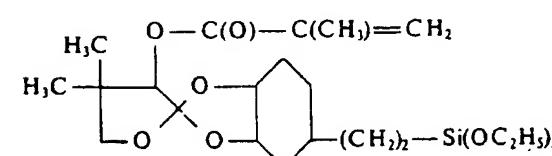
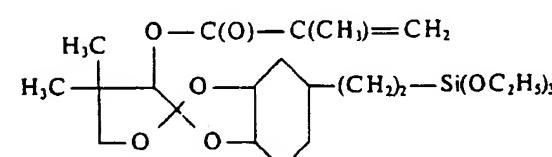
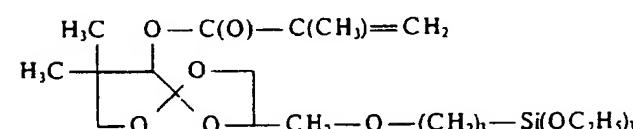
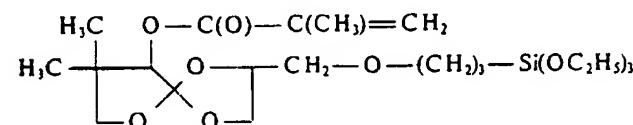
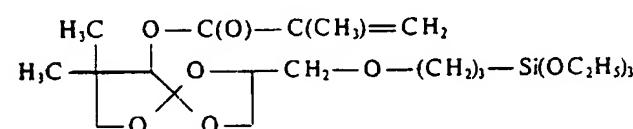
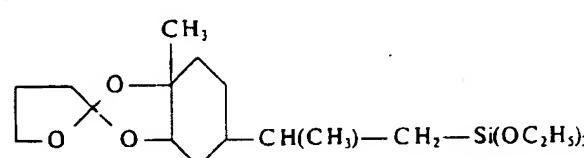
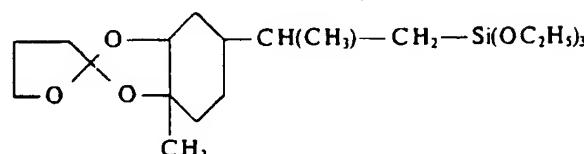
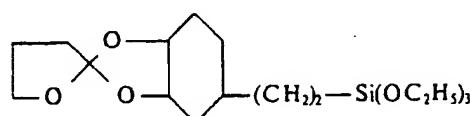
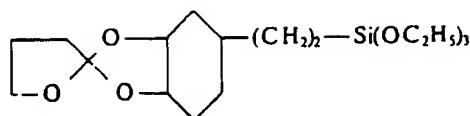
50

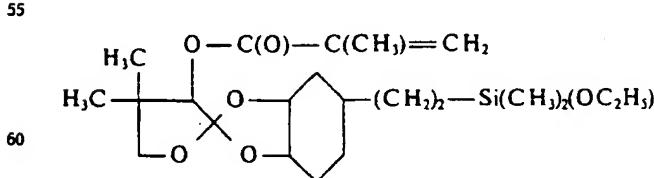
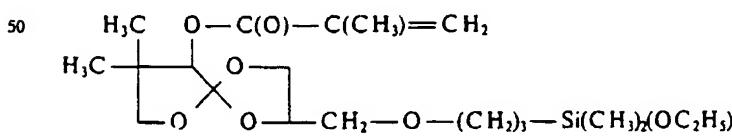
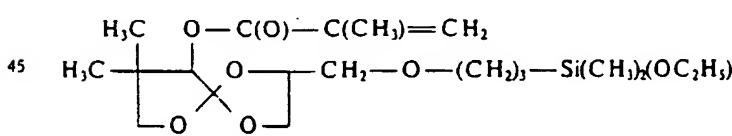
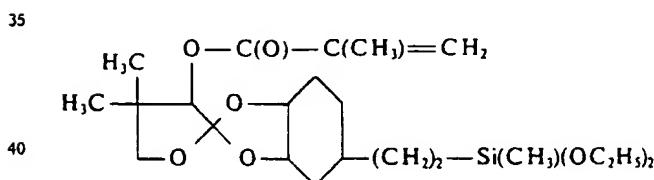
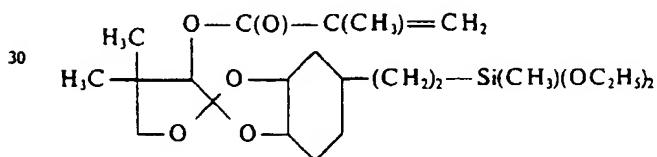
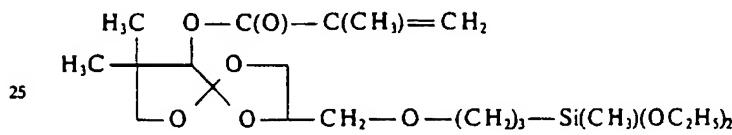
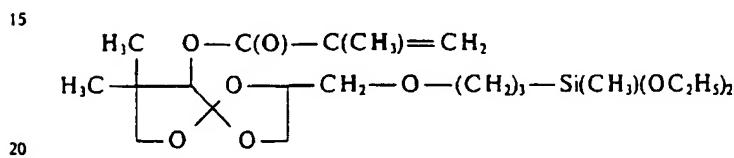
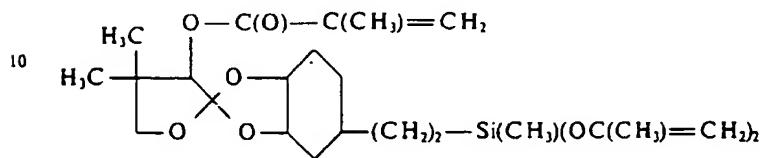
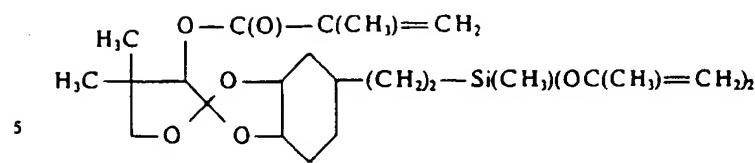
55

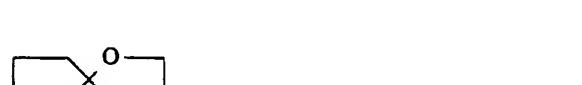
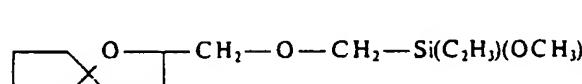
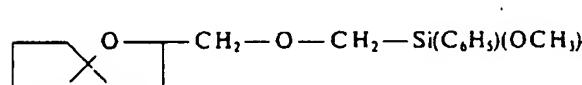
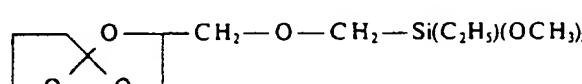
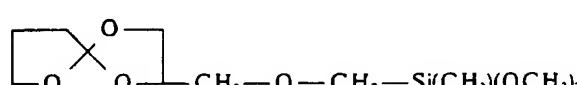
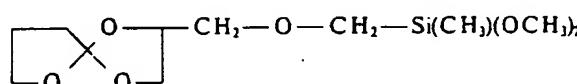
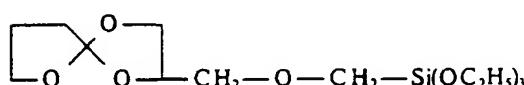
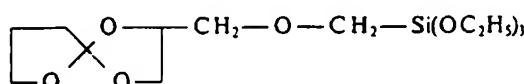
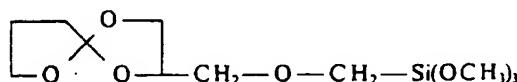
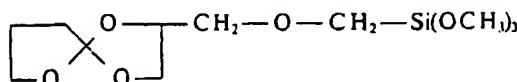
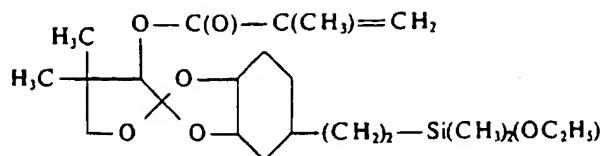
60

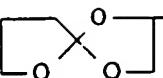
65

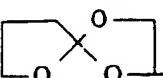


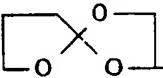


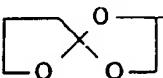


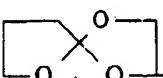


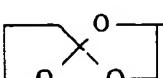
5  CH₂—O—CH₂—Si(CH₃)₂(OCH₃)

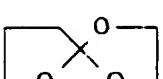
10  CH₂—O—(CH₂)₂—Si(OCH₃)₃

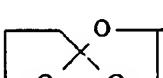
15  CH₂—O—(CH₂)₃—Si(OCH₃)₃

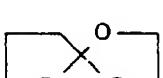
20  CH₂—O—(CH₂)₄—Si(OCH₃)₃

25  CH₂—O—(CH₂)₅—Si(OCH₃)₃

30  CH₂—O—(CH₂)₆—Si(OCH₃)₃

35  CH₂—O—(CH₂)₇—Si(OCH₃)₃

40  CH₂—O—(CH₂)₈—Si(OCH₃)₃

45  CH₂—O—(CH₂)₉—Si(OCH₃)₃

In bevorzugten Silanen der allgemeinen Formel (II) sind X, R, R², A, n, k, l und x wie folgt definiert:

50 X = (C₁—C₄)-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy und Ethoxy, oder Halogen, vorzugsweise Chlor;
 R = (C₁—C₄)-Alkyl, vorzugsweise Methyl und Ethyl;
 R² = (C₁—C₄)-Alkylen, bevorzugt Methylen und Propylen;
 A = O, S oder NHC(O)O, vorzugsweise S;

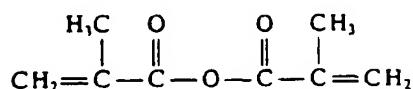
55 n = 1, 2 oder 3;
 l = 0 oder 1, vorzugsweise 1;
 4—(n + k) = 0 für l = 0 und 1 für l = 1.

Besonders bevorzugt ist es, wenn in den Silanen der allgemeinen Formel (II) die Struktureinheit mit dem Index x ausgewählt ist aus Triethoxysilyl, Methyldioethoxysilyl, Methyldichlorsilyl, 3-Methyldimethoxysilyl-propylthio, 3-Triethoxysilyl-propylthio, Ethoxydimethylsilyl-methylthio und Methyldioethoxysilyl-methylthio.

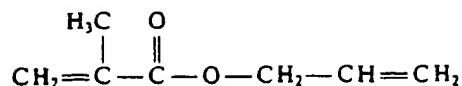
60 Der Rest B in der allgemeinen Formel (II) leitet sich ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung B' mit mindestens einer bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen, z. B. Vinyl-, Allyl-, Acryl- und/oder Methacrylgruppen, und 5 bis 50, vorzugsweise 6 bis 30 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt leitet sich B ab von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung B' mit zwei oder mehreren Acrylat- und/oder Methacrylatgruppen. Derartige Verbindung werden im folgenden als (Meth)Acrylate bezeichnet. Falls die Verbindung B' substituiert ist, können die Substituenten unter den oben genannten Substituenten ausgewählt sein. Zur Herstellung von Mono(meth)acryloxysilanen der Formel (II) werden Verbindungen B' mit zwei C=C-Doppelbindungen, zur Herstellung von Poly(meth)acryloxysilanen der Formel (II) solche mit mindestens drei C=C-Dop-

DE 41 33 494 A1

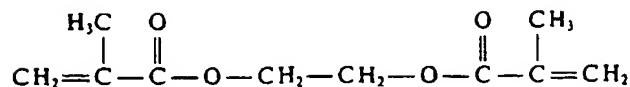
pelbindungen eingesetzt. Spezielle Beispiele für derartige Verbindungen sind die folgenden (Meth)Acrylate:



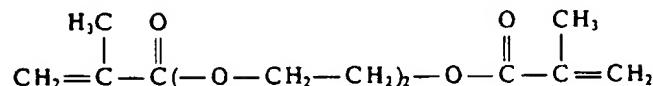
5



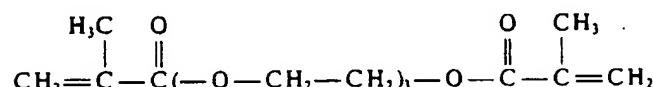
10



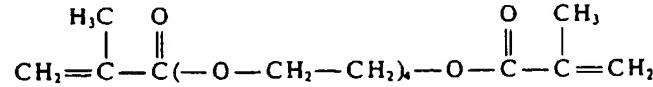
15



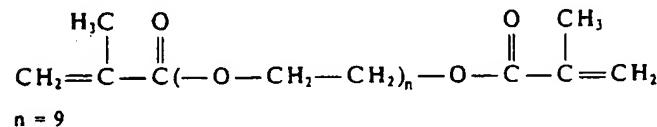
20



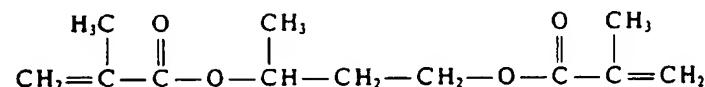
25



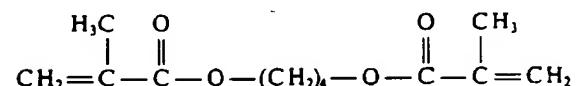
30



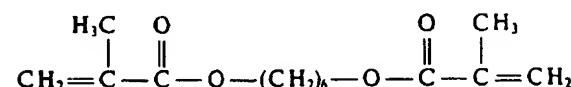
35



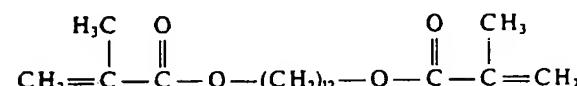
40



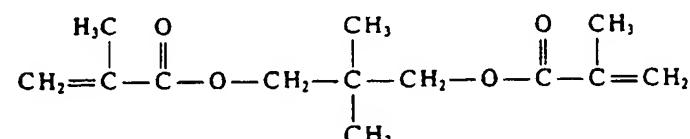
45



50

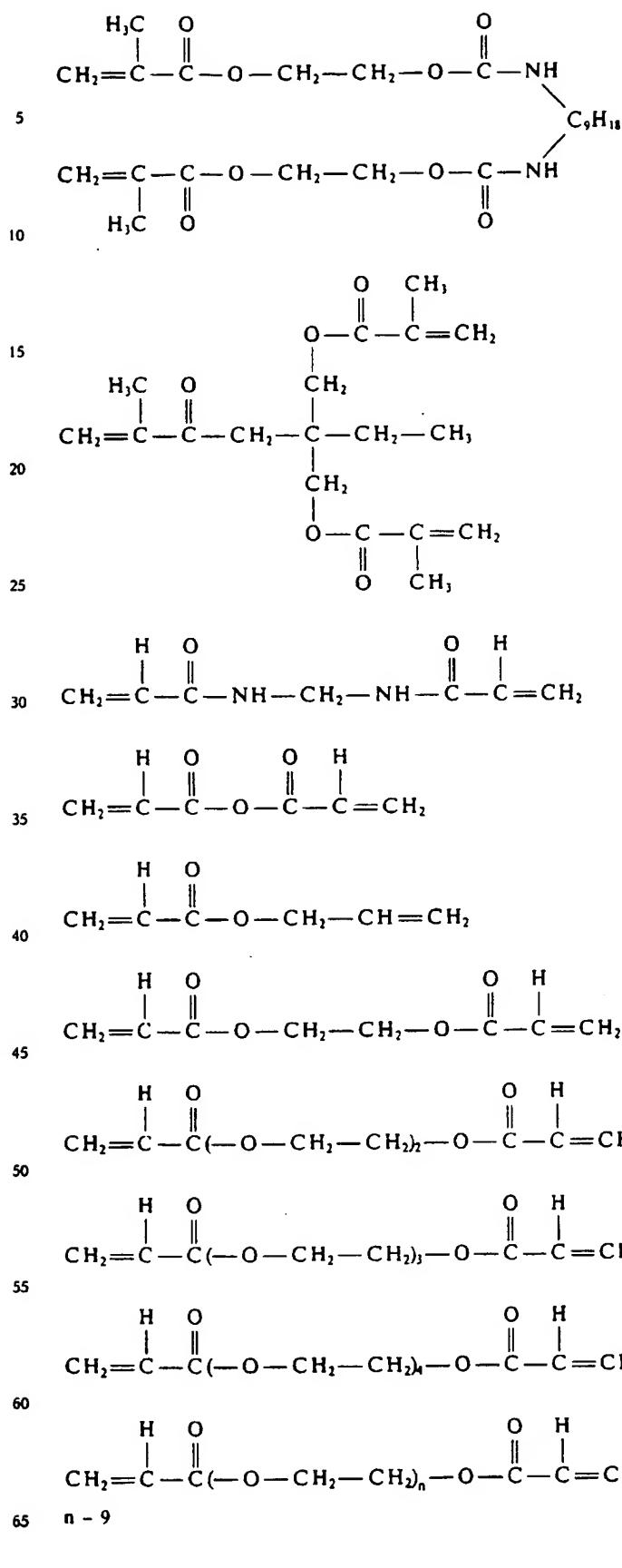


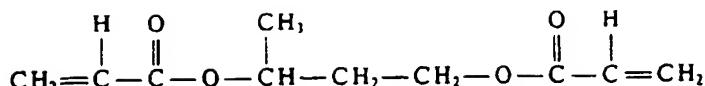
55



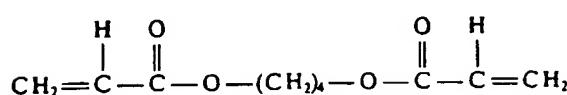
60

65

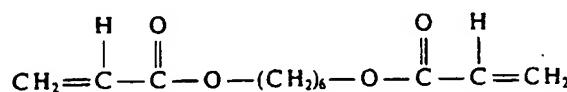




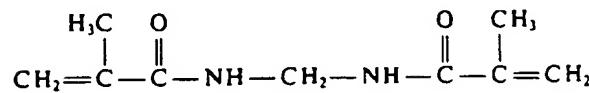
5



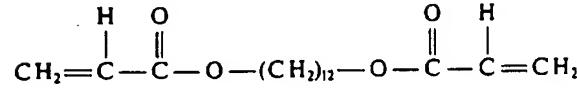
10



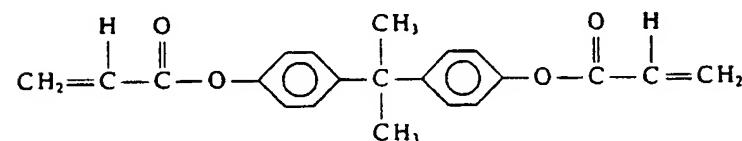
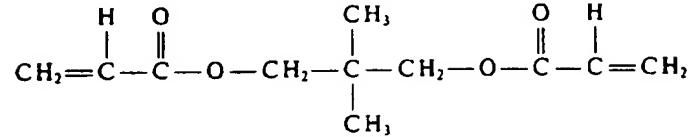
15



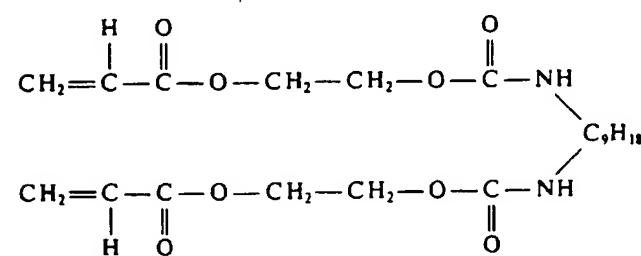
20



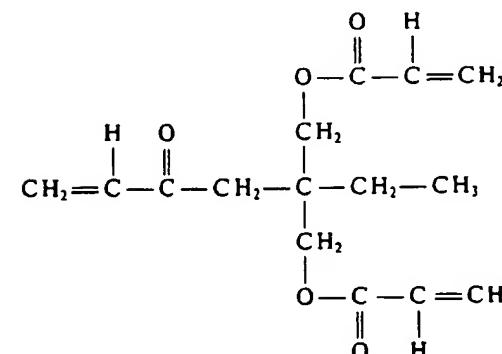
25



35



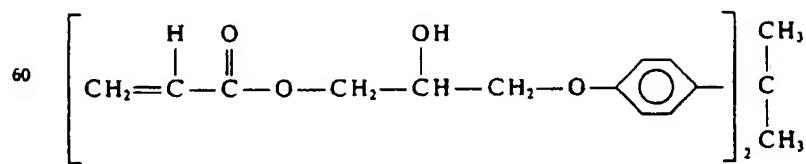
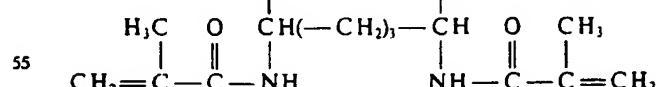
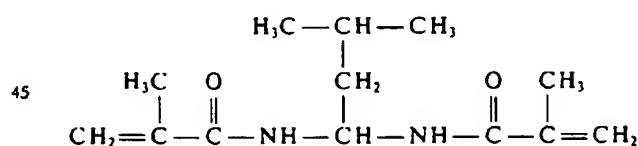
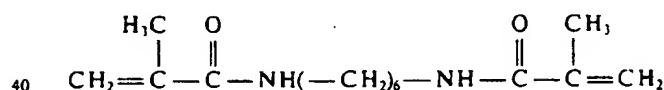
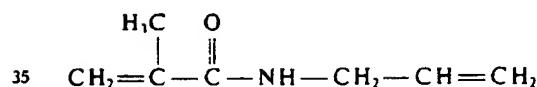
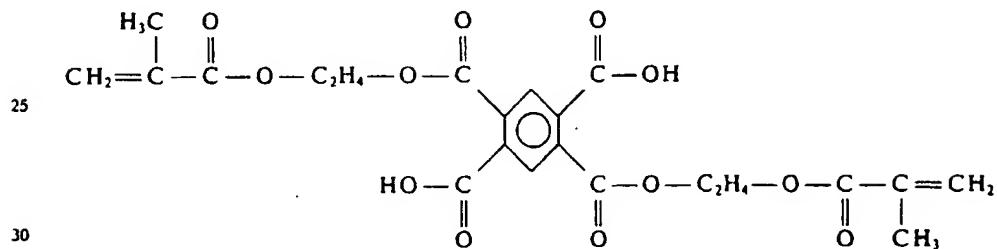
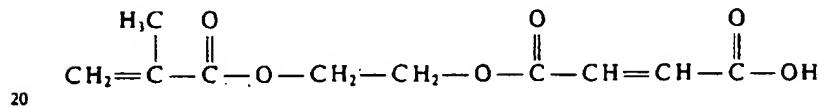
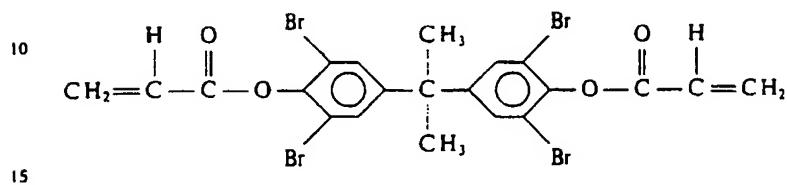
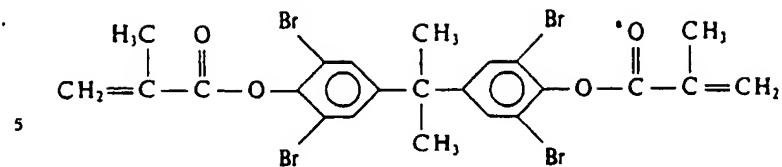
40



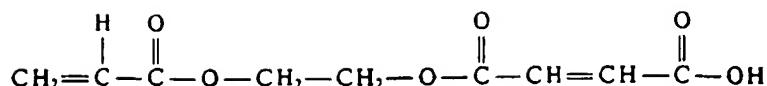
55

60

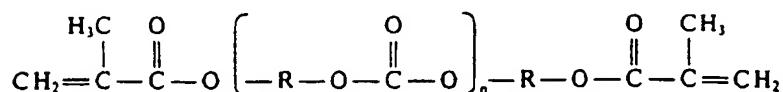
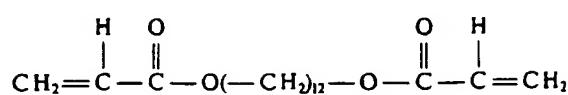
65



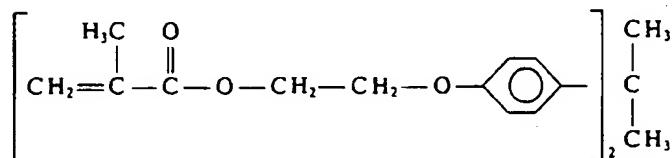
65



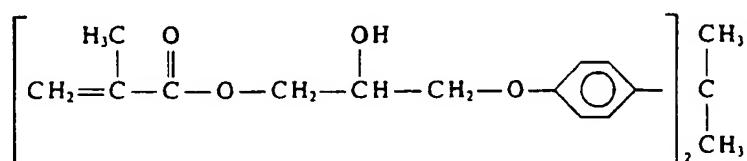
5



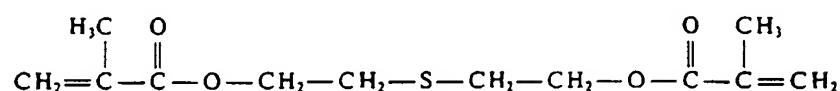
10



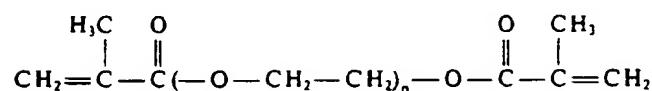
15



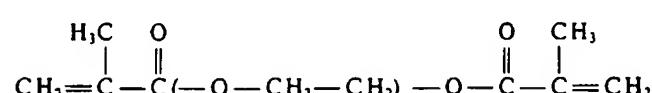
20



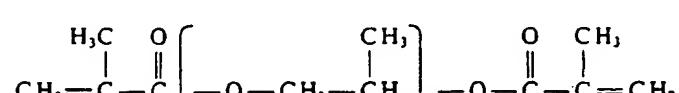
25



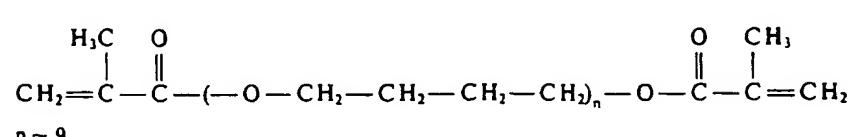
30

 $n \sim 14$ 

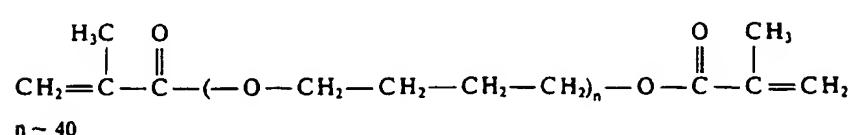
35

 $n \sim 23$ 

40

 $n \sim 7$ 

45

 $n \sim 9$ 

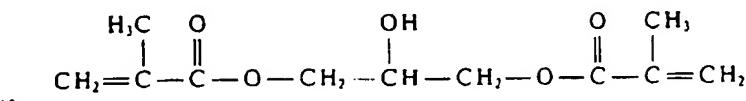
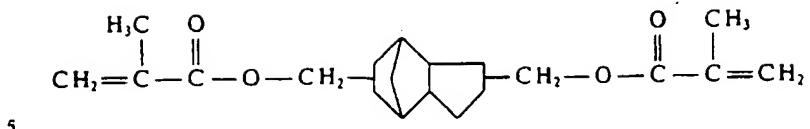
50

 $n \sim 40$

55

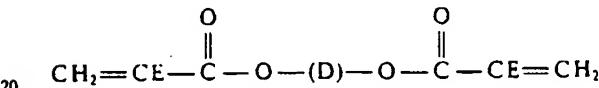
60

65



Bevorzugte Acrylate sind z. B. die Acrylsäureester von Trimethylolpropan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit. Konkrete Beispiele hierfür sind Trimethylolpropantriacylat (TMPTA), Pentaerythrittriacylat (PETA), Pentaerythrittetraacylat und Dipentaerythritpentaacrylat.

15 Weitere Beispiel für bevorzugte (Meth)Acrylate sind solche der Formel



in der E für H oder CH₃ steht und D eine organische Gruppe ist, wie sie z. B. in den oben genannten speziellen Verbindungen und/oder in den folgenden Beispielen beschriebenen Verbindungen enthalten ist.

So kann sich D z. B. von C₂–C₆-Alkandiolen (z. B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenenglycol, 1,6-Hexandiol), von Polyethylenglycolen oder von Polypropylenglycolen (z. B. solchen der Formel HO-(CH₂-CHR*-O)_iH, worin R* = H oder HC₃ und i = 2–10 ist) oder von gegebenenfalls substituiertem und/oder alkoxiliertem (z. B. ethoxyliertem und/oder propoxyliertem) Bisphenol A ableiten.

Die Herstellung der Silane der allgemeinen Formel (I) erfolgt z. B. durch Umsetzung von Silanen der allgemeinen Formel (VI),



mit substituierten oder unsubstituierten γ-Butyrolactonen in Anwesenheit einer Lewis-Säure und gegebenenfalls in einem inerten, wasserfreiem Lösungsmittel, wobei das γ-Butyrolacton im Überschuß zugesetzt wird. Die Reste X, Y' und R in der allgemeinen Formel (IV) sind gleich oder verschieden, X, R, n und m haben dieselbe Bedeutung wie in den Silanen der allgemeinen Formel (I), und Y' ist einen Rest, der einen substituierten Oxiran-Ring darstellt. Für die möglichen Ausgestaltungen der Reste X und R gilt das oben für die Silane der allgemeinen Formel (I) gesagte.

Spezielle Beispiele für Silane der allgemeinen Formel (IV) sind: Glycidoxymethyltrimethoxysilan, Glycidoxymethyltriethoxysilan, 2-Glycidoxymethyltrimethoxysilan, 2-Glycidoxymethyltriethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyltriethoxysilan, 3-Glycidoxypropyl(methoxyethoxy)silan, 3-Glycidoxypropyl-triacetoxysilan, 4-Glycidyltrimethoxysilan, 4-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan, Glycidoxymethyl(methyl)dimethoxysilan, Glycidoxymethyl(ethyl)dimethoxysilan, Glycidoxymethyl(phenyl)dimethoxysilan, Glycidoxymethyl(vinyl)dimethoxysilan, Glycidoxymethyl(dimethyl)methoxysilan, 2-Glycidoxymethyl(methyl)dimethoxysilan, 2-Glycidoxymethyl(ethyl)dimethoxysilan, 2-Glycidoxymethyl(dimethyl)methoxysilan, 3-Glycidoxypropyl(methyl)dimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyl(ethyl)dimethoxysilan, 3-Glycidoxypropyl(dimethyl)methoxysilan, 4-Glycidoxymethyl(methyl)dimethoxysilan, 4-Glycidoxymethyl(ethyl)dimethoxysilan, 4-Glycidoxymethyl(dimethyl)methoxysilan, Bis-(glycidoxymethyl)dimethoxysilan, Bis-(glycidoxymethyl)diethoxysilan, Bis-(glycidoxymethyl)dimethoxysilan, Bis-(glycidoxymethyl)diethoxysilan, Bis(glycidoxypropyl)dimethoxysilan, Bis-(glycidoxypropyl)diethoxysilan, Tris-(glycidoxymethyl)methoxysilan, Tris-(glycidoxymethyl)ethoxysilan, Tris-(glycidoxymethyl)methoxysilan, Tris-(glycidoxymethyl)ethoxysilan, Tris-(glycidoxypropyl)methoxysilan, Tris-(glycidoxypropyl)ethoxysilan, Glycidylmethyltrimethoxysilan, Glycidylmethyltriethoxysilan, 2-Glycidylethyltrimethoxysilan, 2-Glycidylethyltriethoxysilan, 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan, 3-Glycidylpropyltriethoxysilan, 3-Glycidylpropyl(methoxyethoxy)silan, 3-Glycidylpropyltriacetoxysilan, 3,4-Epoxy(cyclohexyl)methyltrimethoxysilan, 3,4-Epoxy(cyclohexyl)methyltriethoxysilan, 3,4-Epoxy(cyclohexyl)propyltrimethoxysilan, 3,4-Epoxy(cyclohexyl)propyltriethoxysilan,

Silane der allgemeinen Formel (IV) sind käuflich erwerbar, so z. B. bei der ABCR GmbH & Co KG (Karlsruhe) das 3-Glycidoxypropylmethylmethylethoxysilan, das (3-Glycidoxypropyl)methyldiethoxysilan, das 3-Glycidoxypropylmethyl-di-isopropenoxyilan, das (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan, das 2-(3,4-Epoxy(cyclohexyl)ethyl)methyltrimethoxysilan oder das [2-(3,4-Epoxy-4-methylcyclohexyl)propyl]-methyldiethoxysilan.

All diese Silane können mit γ-Butyrolactonen in die entsprechenden Spiro-Silane der allgemeinen Formel (I) übergeführt werden.

Geeignete γ-Butyrolactone zur Herstellung der Spiro-Silane der allgemeinen Formel (I) sind das unsubstituierte γ-Butyrolacton, sowie mit Hydroxyl-, Alkyl-, Alkenyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Alkylcarbonyl- oder Alkoxy carbonyl-Gruppen substituierte γ-Butyrolactone.

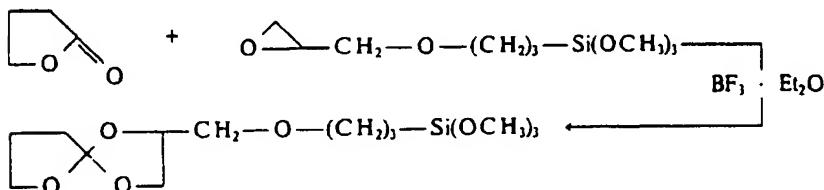
Die Alkyl-Reste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 10 C-Atomen, und besonders bevorzugt sind niedere Alkyl-Reste mit 1 bis 6 C-Atomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl.

Die Alkenyl-Reste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, und besonders bevorzugt sind niedere Alkenyl-Reste mit 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, wie z. B. Vinyl, Allyl oder 2-Butenyl.

Spezielle Beispiele und bevorzugte Ausführungsformen für Lewis-Säuren sind $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, AlCl_3 oder SnCl_4 .

Die Umsetzung der Silane der allgemeinen Formel (IV) mit den γ -Butyrolactonen zu den Spiro-Silanen der allgemeinen Formel (I) erfolgt unter Wasserausschluß, gegebenenfalls in einem inertem Lösungsmittel. Zur Reinigung der Spiro-Silane werden bekannte Techniken, wie z. B. die Hochvakuumdestillation, angewendet.

Am Beispiel der Umsetzung von γ -Butyrolacton mit dem (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan in Anwesenheit von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ wird die Darstellung der Spiro-Silane der allgemeinen Formel (I) schematisch dargestellt.



Es ist auch möglich, die gemäß der obigen Reaktion erhaltenen Spiro-Silane nach bekannten Methoden weiter zu modifizieren und andere Substituenten einzuführen, z. B. in dem Ringsystem, das sich vom γ -Butyrolacton ableitet. So ist z. B. im Journal f. prakt. Chemie, Bd. 330, Heft 2, 1988, S. 316–318, beschrieben, wie an diesem Ringsystem Methacrylgruppen in spirocyclische Orthoester eingeführt werden können.

Die Silane gemäß der allgemeinen Formel (II) können z. B. dadurch hergestellt werden, daß man

a) ein Silan der allgemeinen Formel (V)

$\text{X}_n\text{R}_k\text{SiR}^2\text{Z}$ (V)

in der

X, R, R², n und k die vorstehend genannte Bedeutung haben,

(n+k) = 3 und

Z die Gruppe SH, PR'H oder POR'H bedeutet,
einer Additionsreaktion mit einer Verbindung B' mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen unterwirft;
oder

b) ein Silan der allgemeinen Formel (VI).

$\text{X}_n\text{R}_k\text{SiR}^2\text{NCO}$ (VI)

in der

X, R, R², n und k die vorstehend genannte Bedeutung haben und

(n+k) = 3 bedeutet,

einer Kondensationsreaktion mit einer hydroxyl- oder amino-substituierten Verbindung B' mit mindestens einer C=C-Doppelbindung unterwirft; oder

c) ein Silan der allgemeinen Formel (VII).

$\text{X}_n\text{R}_k\text{SiH}$ (VII)

in der

X, R, R², n und k die vorstehend genannte Bedeutung haben und

n+k = 3 bedeutet,

einer Hydrosilylierungsreaktion mit einer Verbindung B' mit mindestens zwei C=C-Doppelbindungen unterwirft.

Die Silane der allgemeinen Formeln (V) bis (VII) sind entweder im Handel erhältlich oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968). Im übrigen wird auf die deutsche Patentanmeldung P 40 11 044.3 verwiesen.

Die Spiro-Silane der allgemeinen Formel (I) sind stabile Verbindungen, die im basischen Milieu hydrolysier- und kondensierbar sind, ohne daß der Spirokomplex vorzeitig geöffnet wird. Im übrigen wird auf die deutsche Patentanmeldung P 41 25 201 verwiesen.

Die Silane der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) werden entweder alleine oder zusammen mit anderen hydrolytisch kondensierbaren und gegebenenfalls polymerisierbaren Komponenten durch hydrolytische Kon- densation zu den erfundungsgemäßen Dentalharzmassen verarbeitet, deren endgültige Härtung dann durch Polymerisation der polymerisierbaren Gruppen erfolgt, wobei im Fall der Spiro-Silane der allgemeinen Formel (I) diese Polymerisation über eine Ringöffnung der 1,4,6-Trioxaspiro-[4.4]-nonan-Gruppen verläuft und im Fall der Silane der allgemeinen Formel (II) über eine Verknüpfung der C=C-Doppelbindungen der Reste B.

Die Silane der allgemeinen Formeln (I) und (II) enthalten hydrolysierbare Gruppen X, z. B. Alkoxy-Gruppen, durch die bei der hydrolytischen Kondensation ein anorganisches Netzwerk (Si-O-Si-Einheiten) aufgebaut wird,

während die im Rest Y enthaltenen Spiro-Gruppen bzw. die im Rest B enthaltenen C=C-Doppelbindungen bei der Polymerisation ein organisches Netzwerk bilden. Die gehärteten Dentalharzmassen bilden somit eine anorganisch-organische Matrix, in die bei Bedarf weitere Komponenten, wie z. B. Füllstoffe oder Pigmente, eingebaut sein können.

5 Zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes bzw. zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalharzmassen werden die Spiro-Silane der allgemeinen Formel (I) und/oder die Silane der allgemeinen Formel (II), gegebenenfalls unter Zusatz anderer cokondensierbarer Komponenten und gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels durch Einwirken von Wasser oder Feuchtigkeit hydrolysiert und polykondensiert. Diese Polykondensation erfolgt vorzugsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, wie es z. B. in den DE-A1
10 26 58 414, 27 58 415, 30 11 761, 38 26 715 und 38 35 968 beschrieben ist, und sie erfolgt bei Anwesenheit von Spiroverbindungen (Silane der allgemeinen Formel (I), copolymerisierbare Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester oder Methacryloyl-Spiroorthoester) vorzugsweise im basischen Milieu, anderenfalls kann sie auch im sauren Milieu durchgeführt werden.

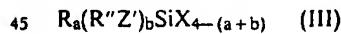
Zum Aufbau des organischen Netzwerkes bzw. zur Härtung der Dentalmaterialien wird die erfindungsgemäß 15 Dentalharzmasse, d. h. das Polykondensat aus den Silanen der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) und gegebenenfalls aus weiteren polykondensierbaren Komponenten, gegebenenfalls nach Zusatz anderer copolymerisierbarer Komponenten und/oder nach Zusatz von Füllstoffen und/oder von anderen Additiven, gegebenenfalls in Anwesenheit eines oder mehrerer Initiatoren, polymerisiert. Die Polymerisation kann z. B. thermisch oder photochemisch unter Einsatz von üblichen Methoden erfolgen.

20 Das anorganische Netzwerk ist dafür verantwortlich, daß die gehärtete Dentalharzmasse ganz ohne Zusatz von Füllstoffen bereits über eine ausgezeichnete Abrasionsfestigkeit, Formstabilität, Polierbarkeit und Haftkraft und über einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verfügt, und die Ausbildung des organischen Netzwerkes bewirkt die geringe oder sogar negative Volumenschrumpfung. Durch die Anzahl der Spiro-Gruppen 25 in der erfindungsgemäßen Dentalharzmasse, d. h. die Art und/oder durch die Menge der eingesetzten Spiro-Silane der allgemeinen Formel (I) kann die Volumenänderung während der Härtung den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsfalles angepaßt werden. Je höher die Anzahl der Spiro-Gruppen ist, desto geringer ist die Volumenschrumpfung. Ja es ist sogar möglich, die Volumenänderung bei der Härtung so zu beeinflussen, daß eine Volumenzunahme resultiert.

Die erfindungsgemäßen Dentalharzmassen bestehen zu 1 bis 100 Mol-%, bevorzugt zu 5 bis 100 Mol-%, auf 30 der Basis monomerer Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II). Neben diesen Silanen können zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalharzmasse noch weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums, des Bors, des Bariums, des Aluminiums, des Titans, des Zirkons, des Zirns, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden oder Actiniden eingesetzt werden. Diese Verbindungen können entweder als solche oder bereits in vorkondensierter Form herangezogen werden. Bevorzugt ist es, wenn mindestens 10 35 Mol-%, insbesondere mindestens 80 Mol-% und speziell mindestens 90 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalharzmassen herangezogenen Ausgangsmaterialien Silicium-Verbindungen sind.

Ebenso ist es bevorzugt, wenn den erfindungsgemäßen Dentalharzmassen mindestens 5 Mol-%, z. B. 25 bis 100 Mol-%, insbesondere 50 bis 100 Mol-% und speziell 75 bis 100 Mol-%, jeweils auf der Basis monomerer 40 Verbindungen, an einem oder mehreren der Silane der allgemeinen Formeln (I) und/oder (II) zugrundeliegen.

Unter den von Silanen der allgemeinen Formeln (I) und (II) verschiedenen, hydrolytisch kondensierbaren Silicium-Verbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formeln (III) besonders bevorzugt,



in der die Reste R, R'', X und Z' gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
50 R'' = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können.
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-,
55 Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloyl-, Methacryloxy, Epoxy- oder Vinyl-Gruppe,
a = 0, 1, 2, oder 3,
b = 0, 1, 2, oder 3, mit a + b = 1, 2 oder 3.

60 Solche Silane sind z. B. in der DE 34 07 087 C2 beschrieben.

Die Alkyl-Reste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise mit 1 bis 10 Kohlenstoff-Atomen und besonders bevorzugt sind niedere Alkyl-Reste mit 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, 2-Ethylhexyl, Dodecyl und Octadecyl.

65 Die Alkenyl-Reste sind z. B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoff-Atomen, und besonders bevorzugt sind niedere Alkenyl-Reste mit 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, wie z. B. Vinyl, Allyl oder 2-Butenyl.

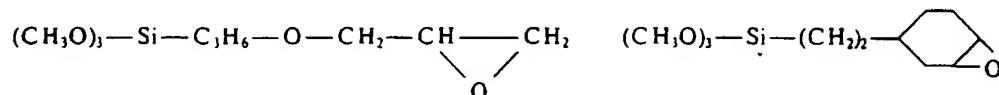
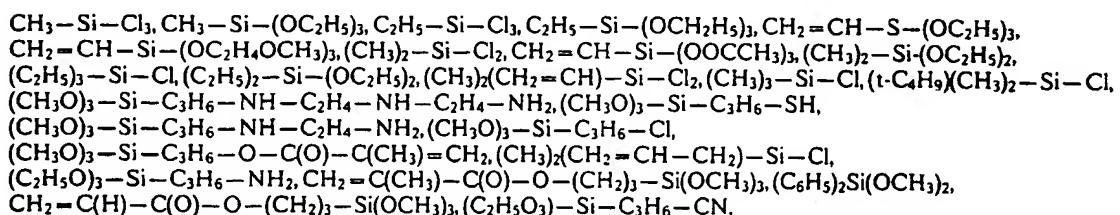
Bevorzugte Aryl-Reste sind Phenyl, Biphenyl und Naphthyl.

Die Alkoxy, Acyloxy-, Alkylcarbonyl-, Alkoxy carbonyl- und Amino-Reste leiten sich vorzugsweise von den oben genannten Alkyl- und Aryl-Resten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, i-, s- und t-Butoxy, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Acetyloxy, Propionyloxy, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl und Tolyl.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z. B. Halogen, Alkyl, Hydroxyalkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Furfuryl, Tetrahydrofurfuryl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Trialkylammonium, Amido, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Mercapto, Cyano, Nitro, Epoxy, SO_3H und PO_4H_2 .

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt.

Spezielle Beispiele für hydrolytisch kondensierbare Silane der allgemeinen Formel (III) sind:

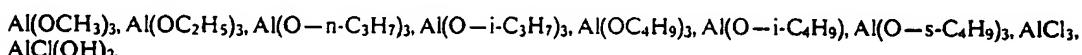


Unter den gegebenenfalls eingesetzten hydrolysierbaren Aluminium-Verbindungen sind diejenigen besonders bevorzugt, die die allgemeine Formel (VII) aufweisen.

AIR°₃ (VII)

in der die Reste R°, die gleich oder verschieden sein können, ausgewählt sind aus Halogen, Alkoxy, Alkoxycarbonyl und Hydroxy. Hinsichtlich der näheren (bevorzugten) Definitionen dieser Reste kann auf die Ausführungen im Zusammenhang mit den geeigneten hydrolysebaren Silicium-Verbindungen verwiesen werden. Die soeben genannten Gruppen können auch ganz oder teilweise durch Chelatliganden (z. B. Acetylaceton oder Acetessigsäureester, Essigsäure) ersetzt sein.

Besonders bevorzugte Aluminium-Verbindungen sind die Aluminiumalkoxide und -halogenide. In diesem Zusammenhang können als konkrete Beispiele genannt werden:



Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z. B. Aluminium-s-butylat und Aluminium-i-propylat, werden besonders bevorzugt.

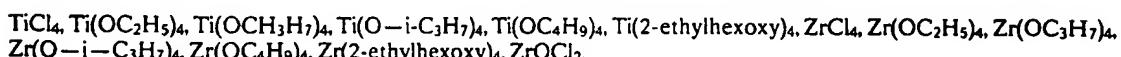
Geeignete hydrolysierbare Titan- oder Zirkonium-Verbindungen, die gegebenenfalls eingesetzt werden können, sind solche der allgemeinen Formel (IX) 45

MX_yR_z (IX)

in der M Ti oder Zr bedeutet, y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 2 bis 4, z für 0, 1, 2 oder 3 steht, vorzugsweise für 0, 1 oder 2, und X und R wie im Falle der allgemeinen Formel (I) definiert ist. Dies gilt auch für die bevorzugten Bedeutungen. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Verbindungen der Formel (IX) um solche, in denen y gleich 4 ist.

Wie im Falle der obigen Al-Verbindungen können auch komplexierte Ti- oder Zr-Verbindungen eingesetzt werden. Zusätzliche bevorzugte Komplexbildner sind hier Acrylsäure und Methacrylsäure.

Konkrete Beispiele für einsetzbare Zr- und Ti-Verbindungen sind die folgenden:



Weitere hydrolysierbare Verbindungen, die zur Herstellung der erfahrungsgemäßen Dentalharzmassen eingesetzt werden können, sind z. B. Bortrihalogenide und Borsäureester, wie z. B. BCl_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ und $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, Zinntetrahalogenide und Zinntetraalkoxide, wie z. B. SnCl_4 und $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$, und Barium-Verbindungen der allgemeinen Formel BaR°_2 , in der R° Alkoxy oder Acyloxy darstellt. Konkrete Beispiele sind $\text{Ba}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ oder $\text{Ba}(\text{OCOCH}_3)_2$.

Auf diese Weise ist es möglich, schwere Elemente, wie z. B. Zr, Ti oder Ba in die erfundungsgemäße Dentalharzmasse so einzubauen, daß diese nach der Härtung gleichmäßig in das anorganisch-organische Netzwerk eingehauft sind. Dadurch wird die Röntgenopazität der erfundungsgemäßen Dentalharzmasse gegenüber den

Dentalharzmassen nach dem Stand der Technik erhöht, und Dentalmaterialien auf der Basis der erfindungsgemäßen Dentalharzmassen sind im Röntgenbild erkennbar. Dies ist z. B. bei Zahnfüllungen von besonderer Bedeutung.

Die Röntgenopazität der erfindungsgemäßen Dentalharzmassen kann auch dadurch erhöht werden, daß z. B.

5 Silane der allgemeinen Formel (II) eingesetzt werden, deren Rest B sich von einer Brom-substituierten Verbindung B' ableitet. Solche Verbindungen B' wurden bereits bei der Beschreibung der Silane der allgemeinen Formel (II) näher erläutert. Ferner ist es möglich, Br- oder I-substituierte, copolymerisierbare Acrylate oder Methacrylate zuzusetzen, so daß durch die Härtung, d. h. durch die Polymerisation das Halogen in das organische Netzwerk eingebaut wird. Es ist aber auch möglich, Br- oder I-substituierte, hydrolysierbare Silane zuzusetzen, so daß durch die hydrolytische Kondensation das Halogen in das anorganische Netzwerk eingebracht wird.

10 Die Erhöhung der Röntgenopazität der erfindungsgemäßen Dentalharzmassen gegenüber denjenigen aus dem Stand der Technik bedeutet eine erhebliche Verbesserung des Standes der Technik, da bis jetzt die erforderliche Röntgenopazität durch die Zugabe von Füllstoffen eingestellt wurde.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalharzmassen kann in der auf dem Gebiet der Poly(hetero)kon-

15 densate üblichen Art und Weise erfolgen. Werden praktisch ausschließlich Silicium-Verbindungen eingesetzt, kann die hydrolytische Kondensation in den meisten Fällen dadurch erfolgen, daß man den zu hydrolysierenden Silicium-Verbindungen, die entweder als solche oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vorliegen, das erforderliche Wasser bei Raumtemperatur oder unter leichter Kühlung direkt zugibt (vorzugsweise unter Röhren und in Anwesenheit eines Hydrolyse- und Kondensationskatalysators) und die resultierende Mischung 20 daraufhin einige Zeit (ein bis mehrere Stunden) röhrt.

Bei Anwesenheit der reaktiven Verbindungen von Al, Ti oder Zr empfiehlt sich in der Regel eine stufenweise Zugabe des Wassers. Unabhängig von der Reaktivität der anwesenden Verbindungen erfolgt die Hydrolyse in der Regel bei Temperaturen zwischen -20°C und 130°C, vorzugsweise zwischen 0 und 30°C bzw. dem Siedepunkt des gegebenenfalls eingesetzten Lösungsmittels. Wie bereits angedeutet, hängt die beste Art und 25 Weise der Zugabe von Wasser vor allen von der Reaktivität der eingesetzten Ausgangsverbindungen ab. So kann man z. B. die gelösten Ausgangsverbindungen langsam zu einem Überschuß an Wasser tropfen oder man gibt Wasser in einer Portion oder portionsweise den gegebenenfalls gelösten Ausgangsverbindungen zu. Es kann auch nützlich sein, das Wasser nicht als solches zuzugeben, sondern mit Hilfe von wasserhaltigen organischen oder anorganischen Systemen in das Reaktionssystem einzutragen. Als besonders geeignet hat sich in 30 vielen Fällen die Eintragung der Wassermenge in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z. B. von Molekularsieben, und wasserhaltigen, organischen Lösungsmitteln, z. B. von 80%igem Ethanol, erwiesen. Die Wasserzugabe kann aber auch über eine chemische Reaktion erfolgen, bei der Wasser im Laufe der Reaktion freigesetzt wird. Beispiele hierfür sind Veresterungen.

Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, kommen neben den niederen aliphatischen Alkoholen (z. B. Ethanol 35 oder i-Propanol) auch Ketone, vorzugsweise niedere Dialkyketone, wie Aceton oder Methylisobutylketon, Ether, vorzugsweise niedere Dialkylether wie Diethylether oder Dibutylether, THF, Amide, Ester, insbesondere Essigsäureethylether, Dimethylformamid, Amine, insbesondere Triethylamin, und deren Gemische in Frage.

Werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dentalharzmassen Spiro-Silane der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, so wird die Hydrolyse bevorzugt in einem bzgl. dieser Silane basischen Milieu durchgeführt. Dieses 40 wird entweder durch ein basisches Lösungsmittel, wie z. B. durch Triethylamin, erzeugt, oder durch Zugabe von basischen Hydrolyse- und Kondensationskatalysatoren, wie z. B. von NH₃, NaOH, KOH, Methylimidazol, etc.

Die Ausgangsverbindungen müssen nicht notwendigerweise bereits alle zu Beginn der Hydrolyse (Polykondensation) vorhanden sein, sondern in bestimmten Fällen kann es sich sogar als vorteilhaft erweisen, wenn nur ein Teil dieser Verbindungen zunächst mit Wasser in Kontakt gebracht wird und später die restlichen Verbindungen zugegeben werden.

45 Um insbesondere bei Verwendung von von Silicium-Verbindungen verschiedenen hydrolysierbaren Verbindungen Ausfällungen während der Hydrolyse und der Polykondensation so weit wie möglich zu vermeiden, kann die Wasserzugabe in mehreren Stufen, z. B. in drei Stufen, durchgeführt werden. Dabei kann in der ersten Stufe z. B. ein Zehntel bis ein Zwanzigstel der zur Hydrolyse benötigten Wassermenge zugegeben werden.

Nach kurzem Rühren kann die Zugabe von einem Fünftel bis zu einem Zehntel der erforderlichen Wassermenge erfolgen und nach weiterem kurzem Rühren kann schließlich der Rest zugegeben werden.

50 Die Kondensationszeit richtet sich nach den jeweiligen Ausgangskomponenten und deren Mengenanteilen, dem gegebenenfalls verwendeten Katalysator, der Reaktionstemperatur, etc. Im allgemeinen erfolgt die Polykondensation bei Normaldruck, sie kann jedoch auch bei erhöhtem oder bei verringertem Druck durchgeführt werden.

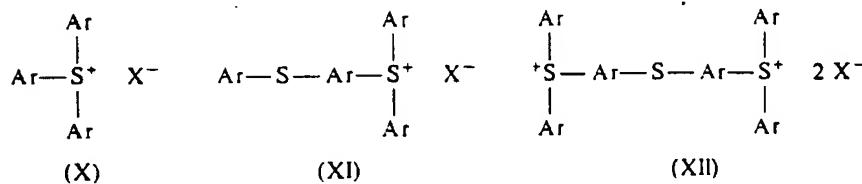
Das so erhaltene Polykondensat kann entweder als solches oder nach teilweiser oder nahezu vollständiger Entfernung des verwendeten Lösungsmittels bzw. des während der Reaktion gebildeten Lösungsmittels als Dentalharzmasse eingesetzt und zu pastösen Dentalmaterialien verarbeitet werden, die in Gegenwart eines oder mehrerer Initiatoren photochemisch und/oder thermisch härtbar sind. In einigen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, in dem nach der Polykondensation erhaltenen Produkt das überschüssige Wasser und das gebildete und gegebenenfalls zusätzlich eingesetzte Lösungsmittel durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen, um das Polykondensat zu stabilisieren. Zu diesem Zweck kann die Reaktionsmischung z. B. im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur (bis maximal 80°C) so weit eingedickt werden, daß sie noch problemlos mit einem anderen Lösungsmittel aufgenommen werden kann.

55 Die entgültige Härtung der erfindungsgemäßen Dentalharzmassen bzw. der daraus resultierenden Dentalmaterialien erfolgt nach Zugabe geeigneter Initiatoren bei Einkomponenten-Systemen entweder thermisch oder photochemisch und bei selbsthärtenden Mehrkomponenten-Systemen durch Vermischen der einzelnen Komponenten. Dabei werden im Zuge einer kationischen Polymerisation die Ringe der Spiro-Gruppen der Silane der

Formel (I) geöffnet und/oder es werden im Zuge einer radikalischen Polymerisation die C=C-Doppelbindungen der Silane gemäß der Formel (II) verknüpft. Dabei wird das organische Netzwerk aufgebaut. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß sich im Laufe dieser Polymerisation das Volumen der erfindungsgemäßen Dentalharzmassen bzw. der daraus resultierenden Dentalmaterialien nicht oder nur geringfügig ändert. In Abhängigkeit von der Anzahl der Spiro-Gruppen der Silane der allgemeinen Formel (I) und gegebenenfalls weiterer zugesetzter Spiro-Verbindungen und/oder in Abhängigkeit von der Anzahl der Gruppen B der Silane der allgemeinen Formel (II) wird eine nur geringfügige Volumenabnahme, keine Volumenänderung oder sogar eine Volumenzunahme erhalten, wobei mit steigender Zahl der Spiro-Gruppen bzw. der Gruppen B die Volumenabnahme geringer wird.

Es ist aber auch möglich, den erfindungsgemäßen Dentalharzmassen zur Herstellung der Dentalmaterialien vor der endgültigen Härtung, also vor der Polymerisation weitere ionisch und/oder radikalisch polymerisierbare Komponenten zuzusetzen. Radikalisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, sind z. B. solche mit C=C-Doppelbindungen, wie etwa Acrylate oder Methacrylate, wobei die Polymerisation über die C=C-Doppelbindungen erfolgt. Ionisch polymerisierbare Verbindungen, die zugesetzt werden können, enthalten z. B. Ringsysteme, die kationisch, ringöffnend polymerisierbar sind, wie etwa Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester, Mono- oder Oligoepoxide. Es können aber auch Verbindungen zugesetzt werden, die sowohl kationisch als auch radikalisch polymerisierbar sind, wie z. B. Methacryloyl-Spiroorthoester. Diese sind radikalisch über die C=C-Doppelbindung und kationisch unter Ringöffnung polymerisierbar. Diese Systeme sind z. B. im Journal f. prakt. Chemie, Band 330, Heft 2, 1988, S. 316–318, oder im Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, Vol. 26, S. 517–520 (1988) beschrieben.

Erfolgt die Härtung der erfindungsgemäßen Dentalharzmasse bzw. der daraus resultierenden Dentalmaterialien photochemisch, so werden diese übliche kationische Photoinitiatoren zugesetzt. Geeignete Photoinitiatoren nach dem Stand der Technik sind z. B. Verbindungen, die bei Bestrahlung Säuren freisetzen, wie etwa $C_6H_5-N_2BF_4$, $o-NO_2-C_6H_4-CH_2-O-SO_2CF_3$ oder Triarylsulfoniumsalze der Salze der allgemeinen Formeln (X), (XI) und (XII), in denen die Reste Ar gleich oder verschieden sein können und Aryl bzw. Arylen, z. B. Phenyl und Phenylen, bedeuten, mit $X^- = BF_4^-$, AsF_6^- , PF_6^- oder SbF_6^- .



Diese Photoinitiatoren sind kommerziell erwerbar. Z. B. von der Firma Union Carbide das Triphenylsulfoniumhexafluorophosphat als 50%ige Lösung in Propylenkarbonat unter dem Handelsnamen UVI-6990, oder von der Firma Degussa KI-85 (Initiator gemäß Formel (XII) mit $Ar = \text{Phenyl}$ bzw. Phenylen und $X^- = PF_6^-$ als 50%ige Lösung in Propylenkarbonat). Prinzipiell sind aber alle Photoinitiatoren geeignet, die für die Polymerisation von Oxiran-haltigen Molekülen, wie z. B. cycloaliphatischen Epoxiden, eingesetzt werden.

Unter dem Einfluß der Bestrahlung wird das Triarylsulfonium-Salz einer Photolyse unterzogen und es entsteht eine Broenstedssäure, welche die Ringöffnung der Spiro-Gruppen katalysiert, wobei die Dentalharzmasse polymerisiert.

Erfolgt die Härtung der erfindungsgemäßen Dentalharzmasse bzw. der daraus resultierenden Dentalmaterialien thermisch, so werden diesen thermischen Initiatoren zugesetzt. Geeignete thermische Initiatoren sind z. B. BF_3 als $BF_3 \cdot H_2NC_2H_5$, $ZnCl_2$, $tICl_4$ oder $SnCl_2$. Auch hier können alle die thermischen Initiatoren eingesetzt werden, die für die Polymerisation von Epoxidgruppen geeignet sind.

Die Initiatoren werden in üblichen Mengen zugegeben.

Als Photoinitiatoren können z. B. die im Handel erhältlichen eingesetzt werden. Beispiel hierfür sind Iracure 184 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon), Iracure 500 (1-Hydroxycyclohexylphenylketon/Benzophenon), und andere von der Firma Ciba-Geigy erhältliche Photoinitiatoren vom Iracure-Typ: Darocure 1173, 1116, 1398, 1174 und 1020 (erhältlich von der Firma Merck), Benzophenon, 2-Chlorthioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Benzoin, 4,4'-Dimethoxybenzoin, Campherchinon und andere.

Als thermische Initiatoren kommen insbesondere organische Peroxide in Form von Diacylperoxiden, Peroxydicarbonaten, Alkylperestern, Dialkylperoxiden, Perketalen, Ketonperoxiden und Alkylhydroperoxiden in Frage. Konkrete und bevorzugte Beispiele für thermische Initiatoren sind Dibenzoylperoxid, t-Butylperbenzoat und Azobisisobutyronitril.

Die erfindungsgemäßen Dentalharzmassen können entweder als solche oder zusammen mit den eingangs beschriebenen, für Dentalmaterialien üblichen Zusatzstoffen, wie z. B. Füllstoffen (Filler), Haftvermittlern oder Pigmenten zu pastösen, photochemisch und/oder thermisch härtbaren Dentalmaterialien verarbeitet werden. Dabei werden die bereits genannten, vorteilhaften Eigenschaften der gehärteten, erfindungsgemäßen Dentalharzmassen durch Zusatz von Füllstoffen noch weiter verbessert, so daß daraus Dentalmaterialien resultieren, deren Eigenschaftsprofil gegenüber dem Stand der Technik ganz erheblich verbessert ist, und die allen Anforderungen, die an solche Materialien gestellt sind, gerecht werden können.

Als Füllstoffe können z. B. Makrofiller (aus Glas, Keramik oder Quarz, Teilchengrößen zwischen 2 bis 50 μm), homogene Mikrofiller (z. B. aus pyrogener Kieselsäure, Teilchengrößen ca. 0,04 μm), inhomogene Mikrofiller (ein Teil der pyrogenen Kieselsäure liegt als Splitterpolymerisat vor), Hybridfiller (Mischung von Makro- und

Mikrofillern) oder Feinsthybridfiller (z. B. Mischung aus Aerosil und Ba- oder Sr-Glas mit Teilchengrößen von 2 µm) eingesetzt werden. Dabei werden die mechanischen Eigenschaften der resultierenden, gehärteten Dentalmaterialien durch die Korngröße und die Menge der Füllstoffe mitbeeinflußt. Ferner wird die Schrumpfung (je höher der Füllstoffgehalt bei gleicher Matrix, desto niedriger die Schrumpfung), die Röntgenopazität (durch

5 Zusatz von z. B. Ba-, Sr-, Ti- oder Zr-Komponenten im Füllstoff) und der thermische Ausdehnungskoeffizient (abhängig vom Füllstoffgehalt; Füllstoffe weisen gewöhnlich einen niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten auf als die organische Matrix) durch den Zusatz von Füllstoffen weiter positiv beeinflußt.

Ferner ist es möglich, gehärtete erfundungsgemäße Dentalharzmasse zur Herstellung von Dentalmaterialien den erfundungsgemäßen, ungehärteten Dentalharzmassen in feinteiliger Form als Füllstoff zuzusetzen. Dazu 10 wird die erfundungsgemäße Dentalharzmasse polymerisiert, z. B. in Form einer Emulsions-, einer Fällungs-, einer Lösungs- oder einer Suspensionspolymerisation. Das Polymerisat wird getrocknet, gegebenenfalls fein vermahlen oder der Dentalharzmasse zugemischt.

Die erfundungsgemäßen Dentalharzmassen können nicht nur zu photochemisch und/oder thermisch härtbaren Dentalmaterialien verarbeitet werden, es ist auch möglich, aus den erfundungsgemäßen Dentalharzmassen 15 die eingangs erwähnten selbsthärtenden Mehrkomponenten-Systeme zu fertigen.

Die aus den erfundungsgemäßen Dentalharzmassen bereiteten Dentalmaterialien bestehen zu 20 bis 100 Vol-% aus den erfundungsgemäßen Dentalharzmassen, die restlichen Anteile sind gegebenenfalls Dentalharzmassen nach dem Stand der Technik, Füllstoffe, Pigmente, Initiatoren, andere übliche Additive oder weitere 20 copolymerisierbare Monomere, wie z. B. Acrylate, Methacrylate, Mono- oder Oligoepoxide, Vinylether, Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester oder Methacryloyl-Spiroorthoester. Bevorzugt ist es, wenn die resultierenden Dentalmaterialien zu 30 bis 70 Vol-% aus den erfundungsgemäßen Dentalharzmassen bestehen.

Ferner können die erfundungsgemäßen Dentalharzmassen entweder als solche oder in Form von Lösungen als Kleber bzw. Haftvermittler auf Schmelz und Dentin, zur Oberflächenversiegelung konventioneller Komposite, 25 als Haftvermittler für Dentalfüllstoffe und ganz allgemein als Beschichtungsmasse im Dentalbereich eingesetzt werden.

Ein großer Vorteil der erfundungsgemäßen Dentalharzmassen gegenüber dem Stand der Technik besteht darin, daß im Fall von polymerisierbaren, toxischen Monomeren, z. B. von toxischen Acrylaten oder Methacrylaten, diese fest an die Silane der Formel (II) gebunden werden können und somit fest in das anorganisch-organische Netzwerk eingebettet sind, so daß selbst im Falle einer unvollständigen Polymerisation nach der Härtung 30 der Dentalharzmasse keine freien Monomere vorliegen können. Bei den Dentalharzmassen nach dem Stand der Technik auf der Basis von Acrylaten bzw. Methacrylaten besteht indes immer die Gefahr, daß nach der Härtung aufgrund einer unvollständigen Polymerisation noch freie Monomere vorliegen, die zu erheblichen toxischen Problemen führen können.

35 Anhand von Ausführungsbeispielen wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

Darstellung des 2-Trimethoxysilylpropylmethylether-1.4.6-trioxaspiro-[4.4]-nonan

40 (Silan gemäß der allgemeinen Formel (I))

Zur Vorlage von 129 g (1.5 mol) — Butyrolacton und 4.62 g Bor trifluoridetherat ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) in 600 ml getrocknetem CH_2Cl_2 wird bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre eine Lösung von 307 g (1.3 mol) 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan in 300 ml CH_2Cl_2 innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach etwa 2stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand einer Hochvakuumdestillation unterzogen. Nach einer Vorfraktion wird das gewünschte Spiro-Silan bei einer Temperatur von ca. 125°C (2 · 10⁻² mbar) als farblose, stabile Flüssigkeit erhalten.

IR: $\nu(\text{C}-\text{H})$ bei ca. 2840—2969 cm^{-1}
50 $\nu(\text{C}-\text{H}, \text{Methoxy})$ bei 2480 cm^{-1}

Beispiel 2

Hydrolytische Kondensation des 2-Trimethoxysilylpropylmethylether-1.4.6-trioxaspiro-[4.4]-nonan

55 Zur Hydrolyse und Kondensation der $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ -Gruppen werden zu 6.54 g (20 mol) Spiro-Silan gemäß dem Beispiel 1 20 mg Triethylamin und 0.54 g (30 mol) H_2O zugetropft. Das Gemisch wird ca. 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das resultierende Spiro-Siloxan wird nach üblicher Aufarbeitung isoliert.
IR: $\nu(\text{C}-\text{H}, \text{Methoxy})$ bei 2480 cm^{-1} nicht mehr vorhanden

60 → Hydrolyse ist erfolgt
 $\nu(\text{C}=\text{O}, \text{Ester}$ bei 1738 cm^{-1} nicht entstanden
→ Spiro-Gruppe nicht gespalten

Beispiel 3

65 Kationische Polymerisation des Spiro-Silans aus Beispiel 2

Das Spiro-Siloxan gemäß Beispiel 2 wird mit 2% Starter (UVI-6990 von Union Carbide) versetzt, auf KBr-

DE 41 33 494 A1

Plättchen aufgetragen, von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und mit UV-Licht bestrahlt (UV-Punktstrahler "Blue Point" der Fa. Dr. K. Höhne), d. h. polymerisierend gehärtet (vollständiger Umsatz nach < 1 min).
IR: $\nu(C=O, \text{Ester})$ bei 1740 cm^{-1} (intensive Bande)
→ vollständiger Umsatz und somit Polymerisation der Spiro-Gruppe
→ Polyestersiloxan

5

Beispiel 4

Kationische Polymerisation des Spiro-Siloxans aus Beispiel 2

Das Spiro-Siloxan gemäß Beispiel 2 wird mit 2% Starter (KI-85 von Degussa) versetzt und auf Glasobjektträger aufgetragen. Zum Auftragen wird ein Filmziehrahmen mit verschiedenen Spaltbreiten (30 bzw. 80 µm) verwendet. Die flüchtigen Bestandteile werden entfernt, und die Härtung erfolgt mittels UV-Strahler "UVALOC 1000" der Fa. Loctite.

Mit den Startern gemäß Beispiel 3 und 4 werden nach Belichtungszeiten von weniger als einer Minute harte, farblose Massen erhalten.

Beispiel 5

Synthesevorschrift für ein Harzsystem basierend auf TMPTA und Mercaptopropylmethyldimethoxysilan (Verhältnis von 1 : 1)

Zur Vorlage von 118.5 g (0.4 mol) Trimethylopropantriacylat (TMPTA) in 400 ml Essigester werden 72.14 g (0.4 mol) Mercaptopropylmethyldimethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung (Eisbad) wird eine Lösung von 0.224 g (0.004 mol) KOH in Ethanol langsam zugetropft. Nach etwa 5 Minuten ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxy-Gruppen werden 7.2 g 0.7 n HCl zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. 20stündigem Rühren bei Raumtemperatur durch Ausschütteln, zunächst mit verdünnter, wäßriger NaOH und abschließend mit dest. Wasser. Nach Filtration wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Ölpumpenvakuum entfernt. Es resultiert ein hellgelbes, transparentes, viskoses Harz. Über die Synthesebedingungen ist die Viskosität von 9000 bis 22 000 mPa · s bei 25°C variierbar. (Harzsystem A)

10

15

20

25

30

Beispiel 6

Synthesevorschrift für ein Harzsystem basierend auf Ebercyl-53 und Mercaptopropylmethyldimethoxysilan (Verhältnis 1 : 1)

35

Zur Vorlage von 128.5 g (0.3 mol) Glycerylpropoxytriacylat (Ebercyl-53) in 270 ml Essigester werden 54.1 g (0.3 mol) Mercaptopropylmethyldimethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung (Eisbad) wird eine Lösung von 0.168 g (0.003 mol) KOH in Ethanol langsam zugetropft. Nach etwa 5 Minuten ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxy-Gruppen werden 5.4 g 0.7 n HCl zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt nach 20stündigem Rühren bei Raumtemperatur durch Ausschütteln, zunächst mit verdünnter, wäßriger NaOH und abschließend mit dest. Wasser. Nach Filtration wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Ölpumpenvakuum entfernt. Es resultiert ein hellgelbes, transparentes, viskoses Harz. Über die Synthesebedingungen ist die Viskosität von 4500 bis 8100 mPa · s bei 25°C variierbar. (Harzsystem B)

40

45

Beispiel 7

Synthesevorschrift für ein Harzsystem basierend auf TMPTA und (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan (Verhältnis von 1.2 : 1)

50

Zur Vorlage von 88.9 g (0.3 mol) Trimethylopropantriacylat (TMPTA) in 250 ml Essigester werden 45.1 g (0.25 mol) (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung (Eisbad) wird eine Lösung von 0.140 g (0.0025 mol) KOH in Ethanol langsam zugetropft. Nach etwa 1 Minute ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxy-Gruppen werden 7.2 g 0.5 n HCl zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. 20stündigem Rühren bei Raumtemperatur durch Ausschütteln, zunächst mit verdünnter, wäßriger NaOH und abschließend mit dest. Wasser. Nach Filtration wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Ölpumpenvakuum entfernt. Es resultiert ein hellgelbes, transparentes, viskoses Harz. Über die Synthesebedingungen ist die Viskosität von 4200 bis 7000 mPa · s bei 25°C variierbar. (Harzsystem C).

55

60

Beispiel 8

Synthesevorschrift für ein Harzsystem basierend auf TMPTA und (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan (Verhältnis von 1 : 1)

65

Zur Vorlage von 118.5 g (0.4 mol) Trimethylopropantriacylat (TMPTA) in 400 ml Essigester werden 0.4 mol

(Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung (Eisbad) wird eine Lösung von 0.224 g (0.004 mol) KOH in Ethanol langsam zugetropft. Nach etwa 5 Minuten ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxy-Gruppen werden 7.2 g 0.7 n HCl zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. 20ständigem Röhren bei Raumtemperatur durch Ausschütteln, zunächst mit verdünnter, wäßriger NaOH und abschließend mit dest. Wasser. Nach Filtration wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Ölpumpenvakuum entfernt. Es resultiert ein hellgelbes, transparentes, viskoses Harz.

Beispiel 9

10 Synthesevorschrift für ein Harzsystem basierend auf TMPTA und (Mercaptomethyl)dimethylmethoxysilan (Verhältnis 1 : 1)

Zur Vorlage von 0.3 mol Trimethylolpropantriacrylat (TMPTA) in 270 ml Essigester werden 0.3 mol (Mercaptomethyl)dimethylmethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung (Eisbad) wird eine Lösung von 0.168 g (0.003 mol) KOH in Ethanol langsam zugetropft. Nach etwa 5 Minuten ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxy-Gruppen werden 5.4 g 0.7 n HCl zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt nach 20ständigem Röhren bei Raumtemperatur durch Ausschütteln, zunächst mit verdünnter, wäßriger NaOH und abschließend mit dest. Wasser. Nach Filtration wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Ölpumpenvakuum entfernt. Es resultiert ein hellgelbes, transparentes, viskoses Harz. Über die Synthesebedingungen ist die Viskosität von 900 bis 7200 mPa · s bei 25°C variierbar (Harzsystem E).

Beispiel 10

25 Synthesevorschrift für ein Harzsystem basierend auf TMPTMA und Mercaptopropylmethyldimethoxysilan (Verhältnis von 1 : 1)

Zur Vorlage von 33.84 g (0.1 mol) Trimethylopropantrimethacrylat (TMPTMA) in 100 ml Essigester werden 18.03 g (0.1 mol) Mercaptopropylmethyldimethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung (Eisbad) wird eine Lösung von 0.56 g (0.01 mol) KOH in Ethanol langsam zugetropft. Nach etwa 5 Minuten ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxy-Gruppen werden 1.8 g 5.7 n HCl zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. 20ständigem Röhren bei Raumtemperatur durch Ausschütteln, zunächst mit verdünnter, wäßriger NaOH und abschließend mit dest. Wasser. Nach Filtration wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Ölpumpenvakuum entfernt. Es resultiert ein hellgelbes, transparentes Harz mit einer Viskosität von ca. 1760 mPa · s bei 25°C (Harzsystem F).

Beispiel 11

40 Synthesevorschrift für ein Harzsystem basierend auf TMPTMA und Mercaptopropyltrimethoxysilan (Verhältnis von 1 : 1)

Zur Vorlage von 16.92 g (0.05 mol) Trimethylopropantrimethacrylat (TMPTMA) in 50 ml Essigester werden 9.82 g (0.05 mol) Mercaptopropyltrimethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung (Eisbad) wird eine Lösung von 0.28 g (0.005 mol) KOH in Ethanol langsam zugetropft. Nach etwa 1 Minute ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxy-Gruppen werden 2.16 g 2.4 n HCl zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. 20ständigem Röhren bei Raumtemperatur durch Ausschütteln, zunächst mit verdünnter, wäßriger NaOH und abschließend mit dest. Wasser. Nach Filtration wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Ölpumpenvakuum entfernt. Es resultiert ein hellgelbes, transparentes Harz mit einer Viskosität von ca. 16 000 mPa · s bei 25°C (Harzsystem G).

Beispiel 12

55 Synthesevorschrift für ein Harzsystem basierend auf BADMA und (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan (Verhältnis von 1 : 1)

Zur Vorlage von 0.05 mol Bisphenol-A-dimethacrylat (BADMA) in 50 ml Essigester werden 0.05 mol (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung (Eisbad) wird eine Lösung von 0.28 g (0.005 mol) KOH in Ethanol langsam zugetropft. Nach etwa 1 Minute ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxy-Gruppen werden 2.16 g 2.4 n HCl zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. 20ständigem Röhren bei Raumtemperatur durch Ausschütteln, zunächst mit verdünnter, wäßriger NaOH und abschließend mit dest. Wasser. Nach Filtration wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Ölpumpenvakuum entfernt. Es resultiert ein hellgelbes, transparentes, viskoses Harz (Harzsystem H)

65

Beispiel 13

Synthesevorschrift für ein Harzsystem basierend auf Plex 6833-0 und Mercaptopropylmethyldimethoxysilan
(Verhältnis von 1 : 1)

Zur Vorlage von 0.05 mol ethoxyiertem Bisphenol-A-dimethacrylat (Plex 6833-0) in 50 ml Essigester werden 0.05 mol Mercaptopropylmethyldimethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung (Eisbad) wird eine Lösung von 0.28 g (0.005 mol) KOH in Ethanol langsam zugetropft. Nach etwa 1 Minute ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxy-Gruppen werden 2.16 g 2.4 n HCl zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. 20ständigem Rühren bei Raumtemperatur durch Ausschütteln, zunächst mit verdünnter, wäßriger NaOH und abschließend mit dest. Wasser. Nach Filtration wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Ölumpenvakuum entfernt. Es resultiert ein hellgelbes, transparentes Harz mit einer Viskosität von ca. 3200 mPa · s bei 25°C (Harzsystem I).

Beispiel 14

Synthesevorschrift für ein Harzsystem basierend auf TMPTA und (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan
(Verhältnis von 1.2 : 1) mit Trimethylchlorsilan silanisiert

Zur Vorlage von 88.9 g (0.3 mol) Trimethylolpropantriacylat (TMPTA) in 250 ml Essigester werden 45.1 g (0.25 mol) (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung (Eisbad) wird eine Lösung von 0.140 g (0.0025 mol) KOH in Ethanol langsam zugetropft. Nach etwa 1 Minute ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxy-Gruppen werden 7.2 g 0.5 n HCl zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. 20ständigem Rühren bei Raumtemperatur durch Ausschütteln, zunächst mit verdünnter, wäßriger NaOH und abschließend mit dest. Wasser. Nach Filtration wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Ölumpenvakuum entfernt. Es resultiert ein hellgelbes, transparentes, viskoses Harz, das mit Trimethylchlorsilan/Triethylamin (zum Abfangen des freiwerdenden HCl) nach üblichen Methoden silanisiert wird. Über die Synthesebedingungen ist die Viskosität von 2800 bis 3300 mPa · s bei 25°C variierbar (Harzsystem K).

Ziel der Silanierung ist die Umsetzung der freien SiOH-Gruppen (hydrophile Zentren im Harz) zur Reduktion der Wasseraufnahme und damit zur Reduktion der Festigkeitsabnahme durch die Wasseranlagerung, sowie zur Reduktion der Harzviskosität, um letztlich einen höheren Füllstoffanteil im Komposit zu gewährleisten.

Beispiel 15

Synthesevorschrift für ein Harzsystem basierend auf TMPTA und (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan und Mercaptopropyltrimethoxysilan (Verhältnis von 1.2 : 0.5 : 1)

Zur Vorlage von 88.9 g (0.3 mol) Trimethylolpropantriacylat (TMPTA) in 250 ml Essigester werden 0.125 mol (Mercaptomethyl)methyldiethoxysilan und 0.125 mol Mercaptopropyltrimethoxysilan unter Schutzgasatmosphäre zugetropft. Unter Kühlung (Eisbad) wird eine Lösung von 0.140 g (0.0025 mol) KOH in Ethanol langsam zugetropft. Nach etwa 1 Minute ist die Reaktion (Thioladdition) abgeschlossen. Zur Hydrolyse und Kondensation der Methoxy-Gruppen werden 7.2 g 0.5 n HCl zugetropft. Die Aufarbeitung erfolgt nach ca. 20ständigem Rühren bei Raumtemperatur durch Ausschütteln, zunächst mit verdünnter, wäßriger NaOH und abschließend mit dest. Wasser. Nach Filtration wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter Ölumpenvakuum entfernt. Es resultiert ein hellgelbes, transparentes, viskoses Harz (Harzsystem M).

Die Harzviskosität, welche für die Verarbeitbarkeit (z. B. zur Formkörperherstellung und für die Einarbeitung und den Gehalt der Füllstoffe) wichtig ist, lässt sich, wie durch diese Ausführungsbeispiele belegt, bei gleicher Zusammensetzung durch die Synthesebedingungen sowie durch die Eduktkombination in weiten Bereichen variieren und somit den Erfordernissen des jeweiligen Anwendungsfalles anpassen.

Beispiel 16

Füllstofffeinarbeitung

Als Füllstoff wird eine Mischung aus 30% Aerosil OX50 (pyrogene Kieselsäure) und 70% Feinstglas GM 32 087 (Strontiumsilicat-Glas), beide silanisiert, in das Harzsystem eingearbeitet, bis eine pastöse Konsistenz resultiert. Die Einarbeitung kann z. B. mit dem Universal-Mischgerät AM 501 der Fa. Hauschild erfolgen.

Harzsystem L1: Harzsystem K wird mit 75 Gew.-% (60 Vol-%) der o. g. Füllstoffmischung versetzt.

Harzsystem L2: Harzsystem B wird mit 75 Gew.-% (60 Vol-%) der o.g. Füllstoffmischung versetzt.

Harzsystem L3: Harzsystem I wird mit 75 Gew.-% (60 Vol.-%) der o. g. Füllstoffmischung versetzt.

Aus den Harzsystemen A bis M werden nach Zusatz von 1.0% Iracure 184[®] als UV-Initiator UV-gehärtete Formkörper für weitere Untersuchungen hergestellt. Eine entsprechende Härtung im sichtbaren Spektralbereich (nach Zusatz von z. B. Campherchinon als Initiator) ist ebenfalls möglich.

Weitere Untersuchungen und Testbedingungen:

Bruchfestigkeit:

An quaderförmigen Stäben ($2 \times 2 \times 25$ mm) wird die Bruchfestigkeit im 3-Punktbiegeversuch (Universalprüfmaschine UTS-100) bestimmt.

5 E-Modul:

An quaderförmigen Stäben ($2 \times 2 \times 25$ mm) wird das E-Modul im 3-Punktbiegeversuch (Universalprüfmaschine UTS-100) bestimmt.

Härtungsschrumpf:

10 Der Härtungsschrumpf wird über die Dichtedifferenz vor bzw. 24 h nach der Härtung bestimmt.

Wasseraufnahme:

Die Wasseraufnahme wird an zylindrischen Formkörpern (1 mm dick bei einem Durchmesser von 10 mm) nach einer 14tägigen Lagerung in dest. Wasser bei 40°C durch Auswiegen (um die Wasserlöslichkeit korrigiert) bestimmt.

15 Wasserlöslichkeit:

Die Wasserlöslichkeit wird an zylindrischen Formkörpern (1 mm dick bei einem Durchmesser von 10 mm) nach einer 14tägigen Lagerung in dest. Wasser bei 40°C durch Auswiegen bestimmt.

20

Testergebnisse

	Harzsystem													
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	L1	L2	L3
25														
	E-Modul [Mpa]	1250	73	2150	2030	1140	500	1540	1470	< 40	1690	8000	2100	
	Bruchfestigkeit [MPa]	63	90	86	60		65	65	70			120	95	
	Härtungsschrumpf [%]	7.0	4.9	7.8		5.4			1.7	7.0		2.9	2.0	0.7
30	Wasseraufnahme [%]					1.4				1.3	00.6			6.9
	Wasserlöslichkeit [%]					0.1				0.0	0.0			

Durch Einsatz bzw. durch Zugabe von Silanen der allgemeinen Formel (I) ist der Härtungsschrumpf weiter reduzierbar.

35

Beispiel 17

Herstellung eines photochemisch, im sichtbaren Spektralbereich härtbaren Composite auf der Basis des Harzsystems K

40

Folgende Komponenten werden zu einer pastösen Mischung vereinigt:

	Harzsystem K	15.6 g
	2.2-Bis[4'(2"-methacryloethoxy)-phenyl]-propan	6.44 g
45	4-Methoxyphenyl	0.007 g
	Ethylbenzoin	0.06 g
	Campherchinon	0.10 g
	1-n-Butoxyethyl-4-(dimethylamino)benzoat	0.13 g
50	silaniertes Strontiumsilicat-Glas	54.4 g
	silanierte, pyrogene Kieselsäure	23.3 g

Nach Aushärtung mit einer üblichen Lichtquelle (Translux von Kulzer) wurden folgende Werte gemessen:

55

Biegefesteitk	110 MPa
Wasseraufnahme	0.57%
Schrumpfung (nach 24 h)	2.3%

Beispiel 18

60

Herstellung eines selbsthärtenden Composite auf der Basis des Harzsystems C

Folgende Komponenten werden zu einer Katalysator- bzw. zu einer Basispaste vermischt:

65

	Katalysator	Basis	
Harzsystem C	15.6 g	15.6 g	
2,2-Bis-[4'(2"-methacroyloxy)-phenyl-]propan	6.44 g	6.44 g	5
4-Methoxyphenyl	0.007 g	0.007 g	
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin		2.0 g	
Benzoylperoxid	2.0 g		
silanisiertes Strontiumsilicat-Glas	54.4 g	54.4 g	
silanierte, pyrogene Kieselsäure	21.55 g	21.55 g	10

Die Pasten werden vermischt und nach der Härtung werden folgende Werte gemessen:

Biegefestigkeit	120 MPa	
Wasseraufnahme	0.68%	15
Schrumpfung (nach 24 h)	2.3%	
Verarbeitungszeit	3 min	
Abbindezeit	4 min 20 sek	

Beispiel 19

Herstellung eines photochemisch, im sichtbaren Spektralbereich härtbaren Composite auf der Basis des Harzsystems K (ohne Füllstoffe)

Folgende Komponenten werden zu einer pastösen Mischung vereinigt:

Harzsystem K	70.0 g	
2,2-Bis[4'(2"-methacroyloxy)-phenyl-]propan	28.565 g	
4-Methoxyphenyl	.035 g	30
Ethylbenzoin	0.30 g	
Campherchinon	0.50 g	
2-n-Butoxyethyl-4-(dimethylamino)benzoat	0.60 g	

Nach Aushärtung mit einer üblichen Lichtquelle (Translux von Kulzer) wurden folgende Werte gemessen:

Biegefestigkeit	70 Mpa	
Druckfestigkeit	352 MPa	
Schrumpfung (nach 24 h)	5.7%	40

Patentansprüche

1. In Gegenwart von Initiatoren photochemisch oder thermisch härtbare oder selbsthärtende Dentalharzmasse auf der Basis polymerisierbarer Polysiloxane, erhältlich durch hydrolytische Kondensation einer oder mehrerer hydrolytisch kondensierbarer Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Ba, Ti, Zr, Al, Sn, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit, wobei 1 bis 100 Mol-%, bevorzugt 5 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formel (I),



in der die Reste X, Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxykarbonyl oder NR'₂, mit
R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4,4]-nonan-Rest enthält,
n = 1, 2 oder 3, m = 1, 2 oder 3, mit n + m ≤ 4,

und/oder aus Silanen der allgemeinen Formel (II),



in der die Reste A, R, R₂ und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

A = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)NR', mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl.

B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für l=1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R² = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

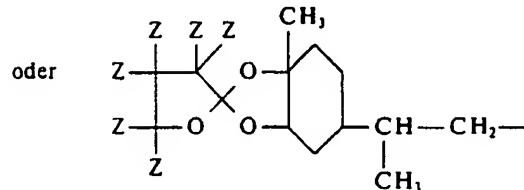
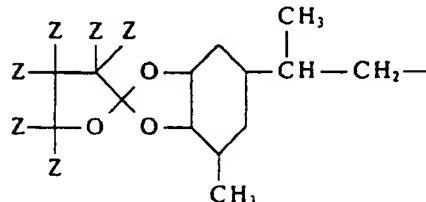
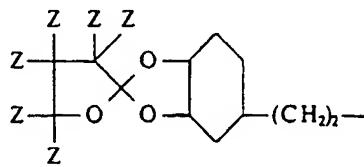
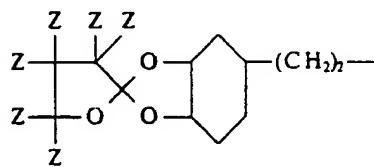
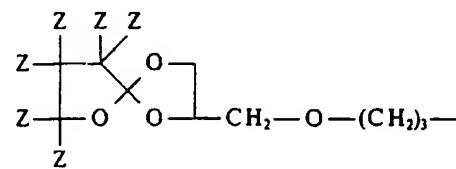
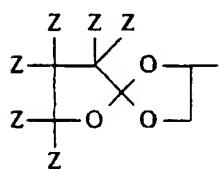
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

n = 1, 2 oder 3, k = 0, 1 oder 2, l = 0 oder 1,

x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn l=1 und A für NHC(O) oder NHC(O)NR' steht,

ausgewählt sind.

2. Dentalharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Silanen der allgemeinen Formel (I) um solche handelt, in denen Y gleich



ist, wobei die Reste Z gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Hydroxyl, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Acyloxy, Methacryloxy oder Halogen bedeuten.

3. Dentalharzmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Silanen der allgemeinen Formel (II) um solche handelt, bei denen die Reste und Indices die folgende Bedeutung haben:

50 X = (C₁ - C₄)-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy und Ethoxy, oder Halogen, vorzugsweise Chlor;

R = (C₁ - C₄)-Alkyl, vorzugsweise Methyl und Ethyl;

R² = (C₁ - C₄)-Alkylen, bevorzugt Methylen und Propylen;

A = O oder S, vorzugsweise S;

n = 1, 2 oder 3;

l = 0 oder 1, vorzugsweise 1;

4 - (n + k) = 0 für l = 0 und 1 für l = 1;

B und X wie in Anspruch 1 formuliert.

60 4. Dentalharzmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Silanen der allgemeinen Formel (II) um solche handelt, bei denen die Einheit mit dem Index x ausgewählt ist aus Triethoxysilyl, Methyl diethoxysilyl, Methyl dichlorosilyl, 3-Methyldimethoxysilyl-propylthio, 3-Triethoxysilyl-propylthio, Ethoxydimethylsilyl-methylthio und Methyl diethoxysilyl-methylthio.

65 5. Dentalharzmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Silanen der allgemeinen Formel (II) um solche handelt, bei denen die Verbindung B' eine (für l=1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR') bzw. zwei C=C-Doppelbindungen enthält.

6. Dentalharzmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Silanen der allgemeinen Formel (II) um solche handelt, bei denen die Verbindung B' mindestens

zwei (für l = 1 und A = NHC(O) oder NHC(O)NR') bzw. mindestens drei C=C-Doppelbindungen enthält.
7. Dentalharzmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Silanen der allgemeinen Formel (II) um solche handelt, bei denen sich B von einer substituierten oder unsubstituierten Verbindung B' mit zwei oder mehreren Acrylat- und/oder Methacrylat-Gruppen ableitet.

5

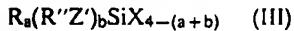
8. Dentalharzmasse nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich B von Acrylsäureestern von Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, C₂-C₆-Alkandiolen, Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen oder gegebenenfalls substituiertem und/oder alkoxyliertem Bisphenol A ableitet.

10

9. Dentalharzmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Silanen der allgemeinen Formel (II) um solche handelt, bei denen x den Wert 1 oder 2 hat.

10. Dentalharzmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen der Formel (III), gegebenenfalls in vorkondensierter Form, ausgewählt sind.

10



15

in der die Reste R, R'' und Z' gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

20

R'' = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

25

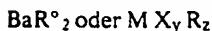
Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxy carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinyl-Gruppe,

a = 0, 1, 2 oder 3,

b = 0, 1, 2 oder 3, mit a + b = 1, 2 oder 3.

11. Dentalharzmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere hydrolytisch kondensierbare Komponenten eine oder mehrere, im Reaktionsmedium lösliche Barium-, Titan- oder Zirkon-Verbindungen, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, der allgemeinen Formel

30



35

ausgewählt sind, in der M Titan oder Zirkon bedeutet, die Reste R°, R und X gleich oder verschieden sind, R° Alkoxy oder Acyloxy darstellt, y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 2 bis 4, z für 0, 1, 2 oder 3 steht, vorzugsweise für 0, 1 oder 2, und X und R wie im Falle der allgemeinen Formel (I) definiert sind.

12. Dentalharzmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich eine oder mehrere radikalisch und/oder kationisch copolymerisierbare Monomere enthält.

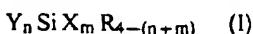
40

13. Dentalharzmasse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als polymerisierbare Monomere Acrylate, Methacrylate, Mono- oder Oligoepoxide, Vinylether, Spiroorthoester, Spiroorthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester oder Methacryloyl-Spiroorthoester enthält.

14. Verfahren zur Herstellung von Dentalharzmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, bei welchem man eine oder mehrere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums und gegebenenfalls anderer Elemente aus der Gruppe B, Ba, Ti, Zr, Al, Sn, der Übergangsmetalle, der Lanthaniden und der Actiniden, und/oder von den oben genannten Verbindungen abgeleiteten Vorkondensaten, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators und/oder eines Lösungsmittels, durch Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit hydrolytisch kondensiert, wobei 1 bis 100 Mol-%, bevorzugt 5 bis 100 Mol-%, auf der Basis monomerer Verbindungen aus Silanen der allgemeinen Formel (I) ausgewählt werden,

45

50



in der die Reste X, Y und R gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

55

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

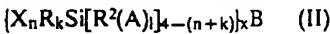
X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

60

Y = ein Substituent, der einen substituierten oder unsubstituierten 1,4,6-Trioxaspiro-[4.4]-nonan-Rest enthält,

n = 1, 2 oder 3, m = 1, 2 oder 3, mit n + m ≤ 4,

und/oder aus Silanen der allgemeinen Formel (II) ausgewählt werden,



65

in der die Reste A, R, R₂ und X gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

DE 41 33 494 A1

A = O, S, PR', POR', NHC(O)O oder NHC(O)ONR', mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,
 B = geradkettiger oder verzweigter organischer Rest, der sich von einer Verbindung B' mit mindestens einer (für l=1 und A = NHC(O)O oder NHC(O)NR') bzw. mindestens zwei C=C-Doppelbindungen und 5 bis 50 Kohlenstoff-Atomen ableitet, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

5 R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

R² = Alkylen, Arylen oder Alkylenarylen,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

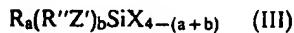
n = 1, 2 oder 3,

10 k = 0, 1 oder 2,

l = 0 oder 1,

x = eine ganze Zahl, deren Maximalwert der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' minus 1 entspricht, bzw. gleich der Anzahl von Doppelbindungen in der Verbindung B' ist, wenn l=1 und A für NHC(O) oder NHC(O)NR' steht.

15 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Verbindungen des Siliciums eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (III) einsetzt, gegebenenfalls in vorkondensierter Form,



in der die Reste R, R'' und Z' gleich oder verschieden sind und folgende Bedeutung haben:

R = Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl,

25 R'' = Alkylen oder Alkenylen, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können,

X = Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder NR'₂, mit R' = Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

Z' = Halogen oder eine gegebenenfalls substituierte Amino-, Amid-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Alkoxy-, Alkoxy carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinyl-Gruppe,

30 a = 0, 1, 2 oder 3,

b = 0, 1, 2 oder 3, mit a + b = 1, 2 oder 3.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß man als weitere hydrolytisch kondensierbare Komponenten eine oder mehrere, im Reaktionsmedium lösliche Barium-, Titan- oder Zirkon-Verbindungen, gegebenenfalls in vorkondensierter Form, der allgemeinen Formel



40 einsetzt, in der M Titan oder Zirkon bedeutet, die Reste R°, R und X gleich oder verschieden sind, R° Alkoxy oder Acyloxy darstellt, y eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, insbesondere 2 bis 4, z für 0, 1, 2 oder 3 steht, vorzugsweise für 0, 1 oder 2, und X und R wie im Falle der allgemeinen Formel (I) definiert sind.

45 17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reaktionsmischung vor und/oder nach der hydrolytischen Kondensation eine oder mehrere radikalisch und/oder kationisch copolymerisierbare Monomere zusetzt.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß man der Reaktionsmischung als polymerisierbare Monomere Acrylate, Methacrylate, Mono- oder Oligoepoxide, Vinylether, Spiroorthoester, Spiro-orthocarbonate, bicyclische Spiroorthoester oder Methacryloyl-Spiroorthoester zusetzt.

49 19. Verwendung der Dentalharzmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 als Kleber bzw. Haftvermittler auf Schmelz und Dentin, zur Oberflächenversiegelung konventioneller Komposite, als Haftvermittler für Dentalfüllstoffe und als Beschichtungsmasse im Dentalbereich.

50 20. Pastöses, in Gegenwart von Initiatoren photochemisch oder thermisch härtbares oder selbsthärtendes Dentalmaterial, bestehend aus einer oder mehreren Dentalharzmassen und gegebenenfalls aus einem oder mehreren feinteiligen Füllstoffen und/oder üblichen Additiven, dadurch gekennzeichnet, daß es zu 20 bis 100 Vol.-%, bevorzugt zu 30 bis 70 Vol.-% aus Dentalharzmassen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 besteht.

55 21. Dentalmaterial nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es als Füllstoff, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Füllstoffen, gehärtete, feinteilige Dentalharzmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 enthält.

60

65